# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOW. „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE, I POL. TOW. CHEMICZNEGO W WARSZAWIE ORAZ Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

NR. 7 i 8. LWÓW, LIPIEC, SIERPIEŃ 1925. ROCZNIK IX.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING



Dnia 13 lipca b. r. zmarł w Warszawie

## ś. p. Dr. Stefan Pobóg Niementowski

prof. zwyczajny chemji ogólnej i analitycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Lwowskiej. Nagły zgon wybitnego uczonego przyniósł niepowetowaną i bardzo bolesną stratę całej Nauce Polskiej.



Śp. prof. Niementowski, urodzony w Żółkwi w r. 1866, po ukończeniu szkoły realnej we Lwowie, rozpoczął studja chemiczne w Politechnice we Lwowie, a następnie w Uniwersytetach i Politechnikach w Berlinie i Monachjum, poczem uzyskał dyplom doktora filozofji w Uniwersytecie w Erlangen w r. 1885 na podstawie rozprawy o syntezie kwasu nitrokokusowego, produktu odbudowy naturalnego barwika, koszenili. Po powrocie do kraju habilituje się na Politechnice Lwowskiej i w r. 1892 zostaje tu nadzwyczajnym, a w r. 1894 zwyczajnym profe-

sorem chemji ogólnej i analitycznej, pozostając na tym posterunku przez lat przeszło trzydzieści.

Dorobek naukowy śp. profesora Niementowskiego obejmuje ponad 50 rozpraw oryginalnych z zakresu chemji związków organicznych. Pierwsze publikacje, opracowane po części wspólnie z prof. Kostaneckim, odnoszą się do chemji barwików zaprawowych, a więc koszenili i pochodnych antrachinonu. W dalszym ciągu interesuje się profesor Niementowski pochodnemi kwasu antranilowego, ze względu na jego związek z indygiem i dokonuje między innemi syntezy kwasu izatowego. Cały szereg prac odnosi się do, po raz pierwszy przez niego otrzymanych oksanhydrozwiązków i innych analogicznych połączeń z szeregu benzimidazoli. Z tą chwilą zwraca się kierunek badań przeważnie do heterocyklowych związków, a zwłaszcza pochodnych chinoliny, chinazoliny i t. p. Spotykamy tu syntezy wysoce skomplikowanych układów, jak chinakrydyny, florchinylu, dwuchinolylu i naftyridyny. Ostatnie lata są poświęcone również pracom z tego zakresu i odnoszą się do analogicznych pochodnych z szeregu pyrazolonowego.

Publikacje śp. profesora Niementowskiego cechuje nadzwyczajna ścisłość, sumienność badania i nieustanny wysiłek twórczy. Badania naukowe stają się dla Niego pierwszym, najważniejszym celem życia, któremu pozostaje wierny do dni ostatnich. Jeszcze w dzień swego zgonu, mimo niepokojących objawów osłabienia serca, spieszy na posiedzenie Zjazdu Lekarzy i Przyrodników w Warszawie, z zamiarem zdania sprawy z wyników badań lat ostatnich. W spuściźnie pozostawia prócz tego liczny szereg zaczętych i daleko posuniętych prac badawczych.

Za zasługi na polu naukowem położone, spotyka profesora Niementowskiego zaszczytne wyróżnienie; oto w roku 1897 powołuje Go „Akademja Umiejętności" w Krakowie na członka — korespondenta, a w roku 1920 na swego członka czynnego. Warszawska „Akademja Nauk Technicznych" mianuje Go jednym z pierwszych swych członków. Pozatem bierze On bardzo żywy udział w pracach polskich towarzystw naukowych, między innemi jako prezes Głównego Zarządu tego Towarzystwa w Warszawie, jako prezes Polskiego Towarzystwa Przyrodników im. Kopernika, jako kierownik Wydziału matem.-przyrodniczego Lwowskiego Towarzystwa Naukowego i t. d. Chemiczny Instytut Badawczy zalicza Go do swych członków przybranych.

Po za działalnością naukową zajmuje życie śp. profesora Niementowskiego wytężająca praca pedagogiczna na stanowisku kierownika trzech katedr, chemji nieorganicznej, organicznej i analitycznej. Nadzwyczajna jasność wykładu i jego staranna forma wewnętrzna mogą służyć za wzór. Nie szczędzi On czasu, by śledzić postępy prac w laboratorjach, pozostających pod Jego

kierunkiem, gdzie w ostatnich latach pracuje przeszło 200 studentów rocznie. To też w ciągu swej kilkudziesięcioletniej działalności pedagogicznej kształci ogromny zastęp inżynierów — chemików, zajmujących dziś poważne stanowisko w przemyśle i nauce. Jako człowiek żelaznej woli, kryształowego charakteru, jako serdeczny, prawdziwy przyjaciel młodzieży, który umiał rozbudzać w niej szlachetny entuzjazm dla wiedzy, pozostawia w sercach swych uczniów głęboki żal.

Politechnika Lwowska traci w śp. zmarłym jedną z najwybitniejszych jednostek i seniora grona profesorów, długoletniego rektora, członka senatu i niestrudzonego twórczego pracownika w zakresie rozbudowy uczelni, a chemja polska zasłużonego badacza.

Cześć Jego Pamięci!

TADEUSZ KUCZYŃSKI.

# O ADSORBCJI II.

Jakkolwiek dotychczasowy materjał doświadczalny w dziedzinie zjawisk adsorbcji jest już wielki i z każdym dniem coraz bardziej się pomnaża, to jednak teoretyczne jego opracowanie pozostawia jeszcze wiele do życzenia, a skutkiem tego materjał ten nie przedstawia dotąd zbyt wielkiej wartości. Widać wyraźnie, że doświadczenia idą naoślep i nie mają jeszcze zadecydowanego kierunku ku ostatecznemu wyjaśnieniu zagadnień. Aby opracować należycie tę dziedzinę wiedzy, należy wpierw zawładnąć teoretycznie dotychczas znanym materjałem tak, aby dalsze doświadczenia straciły charakter chaotyczny, szły w wyraźnym zdecydowanym kierunku; jednem słowem trzeba sobie stworzyć podstawę pracy, któraby nie spuszczając oka z dotychczas znanych zjawisk wytknęła pewny kierunek dalszych badań.

Adsorbcja jest szczególnem zjawiskiem zachodzącem przy zetknięciu się ciał ze sobą; zwykle mamy na myśli układy conajmniej dwufazowe. Najprostszym z tych zjawisk jest adsorbcja gazów i nieelektrolitów w roztworach, które również podlegają prawom gazowym. Rozważania moje dotyczą właśnie tego najprostszego zjawiska zetnięcia się ze sobą obojętnych cząsteczek. Znamy kilka teoryj tłumaczących takie zjawisko adsorbcji. Ogólnie twierdzą badacze, że adsorbcja różnych gazów jest zależną od temperatury krytycznej

badanego gazu, od ciężaru cząsteczkowego, od wielkości współczynnika $a$ w równaniu Van der Waals'a (szczególnie Arrhenius). W ostatnich czasach ukazało się kilka prac, w których usiłowano sprowadzić te zjawiska do sił elektrycznych. Pierwszy B. Iliin opublikował swoje przypuszczenia w trudnodostępnych i niereferowanych publikacjach rosyjskich [1]), które bardzo późno ogłosił w czasopiśmie angielskiem [2]). Następnie Tarassow [3]), również podjął pod wpływem Iliina ten sam temat; niezależnie od powyższych publikacyj, niemal równocześnie także i ja wyraziłem takiesame przypuszczenia [4]). Usiłowania sprowadzenia wszystkich sił działających między cząsteczkami do sił elektrycznych datują się od chwili ustawienia modelu atomu. Z bardzo wielu prac w tym kierunku, które muszą wywrzeć bezpośredni wpływ na teorję adsorbcji, najdonioślejszą jest praca Debye'a [5]), który wyraźnie określa rodzaj sił działających między cząsteczkami.

Zanim przystąpię do skoordynowanego przedstawienia teorji zjawisk występujących przy zetknięciu się ciał ze sobą, spróbuję pogłębić i poniekąd sprostować niektóre już wyłuszczone poglądy.

Poprzednio podzieliłem adsorbcję na adsorbcję typowo elektryczną której wielkość zależy od stałej dielektrycznej ciała adsorbowanego i na adsorbcję związków homopolarnych, która odbywa się selektywnie w kierunku wychwytywania cząstek największych. Przyczyną pierwszej adsorbcji była stała dielektryczna, w drugiej rzeczywista wielkość cząsteczek. Ponieważ zaś ta wielkość cząsteczek jest związana ze stałą dielektryczną równaniem:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot v_m = k$$

gdzie $\varepsilon$ jest to stała dielektryczna, $v_m$ objętość jednej gramocząsteczki ciała, $k$ objętość faktyczna (wypełniająca przestrzeń $N$ cząsteczek), przeto obie przyczyny są identyczne, czyli, że adsorbcja w każdym wypadku jest funkcją stałej dielektrycznej ciała adsorbowanego.

Ponadto poprzednio przypisywałem pola elektryczne powierzchniom ciał zbudowanym jonowo, czyli heteropolarnym. Otóż pola elektryczne istnieją nietylko na powierzchni ciała heteropolarnie zbudowanego, ale także na powierzchni każdego atomu, względnie cząsteczki obojętnej.

---

[1]) Sprawozdania z trzeciego kongresu Mendelejewa w maju 1922. B. Iliin. Teorja zjawisk adsorbcji.

[2]) B. Iliin: Adsorptions forces and their elektrical Natur. Phil. Mag. **48**. 183. 1924.

[3]) W. Tarassow: Über die elektrische natur der Adsorptionskräfte. Die Adsorptionswärme und die Dielektrizitätskonstante. Physikal. Zeitschr. 25. 369. 1924. (1/8. 1924). C. 1924. II. 2514. (z 26/11. 1924).

[4]) Przemysł chemiczny **8**. 235. 1924.

[5]) F. Debye: Die van der Waals'schen Kohäsionskräfte. Physik. Zeitschr. **21**. 178. 1920.

Dzisiejszy model atomu (także cząsteczki) podany przez fizyków składa się z jądra dodatnio naładowanego i elektronów krążących w okół jądra bez tarcia, czyli wytwarzania pól elektromagnetycznych na elipsach kwantowych. W temperaturach wyższych od absolutnego zera elektrony skaczą z jednej elipsy kwantowej na drugą, emitując pewne promieniowanie. W czasie wykonywania tego przeskoku, a zatem w czasie niekwantowego ruchu elektronu powstaje pole elektryczne. W temperaturze absolutnego zera nie ma pól elektrycznych naokoło atomu obojętnego, natomiast przy wyższej temperaturze pola stają się coraz większe. Natężenie jednak pola bardzo szybko osiąga maximum tuż powyżej temperatury absolutnego zera, poczem w coraz wyższej temperaturze coraz bardziej maleje, gdyż elektrony odsuwają się coraz bardziej od jądra, a spadek potencjału na jednostkę długości jest coraz mniejszy. Funkcja ta jednak jest bardzo skomplikowaną. W temperaturach niższych biorą udział w skokach tylko elektrony tzw. walencyjne, które z powodu swojej małej częstości obiegów mogą przyjmować małe ilości energji. Im wyższą będzie temperatura, tem średnio więcej elektronów walencyjnych będzie brało udział w ruchach nie kwantowych, wreszcie może następne elektrony wewnętrzne będą musiały brać udział w odbieraniu i oddawaniu energji. Im więcej będzie elektronów walencyjnych w danym atomie, tem są warunki korzystniejsze do wytworzenia równomiernego pola naokoło atomów. Natężenie zaś pola będzie c. p. temwiększe, im te niekwantowe ruchy będą się odbywały bliżej jądra, czyli im atom będzie mniejszy. Wówczas spadek napięcia na jednostkę długości będzie największy. Wiadomo, że wielkości atomów maleją od pierwszej do czwartej grupy układu perjodycznego pierwiastków, a następnie uzyskawszy w czwartej grupie minimum; podnoszą się coraz bardziej aż do ósmej grupy.

Nie możemy zapominać, że prostopadle do pola elektrycznego tworzy się odpowiednie pole magnetyczne; że zatem wokoło atomu względnie cząsteczki mamy też do czynienia z polami magnetycznemi. Z drugiej strony atomy i cząsteczki posiadają własność reagowania na każde pole elektromagnetyczne. Temi własnościami są, stała dielektryczna i przenikliwość magnetyczna.

Te cztery redukujące się właściwie do trzech, własności, oto wszystko, co charakteryzuje każdy dany rodzaj atomu i cząsteczki. Własności dalsze wynikające z budowy atomu, równie ważne w dalszych rozumowaniach, to budowa powłoki zewnętrznej elektronu, czyli ilość elektronów walencyjnych, dalej niektóre własności pochodne, a przedewszystkiem bezwładność, objętość złączona ze stałą dielektryczną, a wreszcie intenzywność pól elektrycznych. Z powyższych pojęć wynikają dalsze, a wśród nich kierunkowość pól elektrycznych, ruch bowiem niekwantowy elektronów zewnętrznych nie może się odbywać w kierunku dowolnym, ale tak, aby o ile możności zbliżyć środek ciężkości do elektrycznego środka nabojów. Gdy atom jest bardzo

symetryczny i skoki będą symetryczne i nie zmienią wogóle stanu poprzedniego, lub zmienią go tylko niewiele. Gdy natomiast atom jest bardzo niesymetryczńy, skoki elektronowe będą szły w kierunku tworzenia symetrji, chociażby kosztem oddalenia się niektórych elektronów do praktycznej nieskończoności (prawo dążenia do symetrji). Kierunkowości pól można domyślać się z formy kryształu danego związku, szczególnie przy użyciu röntgenoskopji. Absolutny brak kierunkowości powodować musi utworzenie się absolutnej symetrji.

Stosując się do zdobyczy naukowych fizyków musimy na powyższych własnościach atomów, wynikających z ich budowy, oprzeć całą chemię fizyczną, ogólnie biorąc — nie ze stanowiska schematyki naukowej, ale zjawisk w przyrodzie — musimy budować teorję zjawisk występujących przy zetknięciu się ze sobą atomów, względnie cząsteczek [1]), bez względu na to, czy to atomy czy cząsteczki tego samego, czy też różnego rodzaju. Rezultatem tej żmudnej pracy może być niezmierne uproszczenie całej nauki.

Dla uproszczenia wstępnych rozważań, pominę kwestję wpływu pola magnetyczego i przenikliwości magnetycznych ciała. Przenikliwość magnetyczna gazów jest bardzo zbliżona do przenikliwości próżni; gazy są przeważnie bardzo słabo diamagnetyczne ($\mu - 1 \cong - 0{\cdot}12 \cdot 10^{-6}$); z wyjątkiem tlenu, który w stanie skroplonym okazuje bardzo silny paramagnezyzm ($\mu - 1 = + 4.000 \cdot 10^{-6}$), tak, że w niskich temperaturach będzie silnie zagęszczany w polu magnetycznem [2]). Działanie tych obu czynników elektrycznych i magnetycznych może się dodawać lub odejmować, $\mu - 1$ może także przyjmować wartości ujemne w przeciwieństwie do $\varepsilon - 1$. Wpływy te będę oszacowywał tylko w przybliżeniu.

Między dwoma atomami (cząsteczkami) rozgrywają się dwa zjawiska. Pierwszym z nich jest przyciąganie się, które definjować będziemy jako wciąganie dielektryku w pola elektryczne; decyduje w niem natężenie pola i stała diektryczna. Drugie zjawisko, to znowu wzajemne odpychanie się pól elektrycznych pomiędzy sobą i odpychające ruchy cieplne. Zbadanie praw rządzących wytwarzaniem pola elektrycznego, dalej praw rządzących stałą dielektryczną w zależności od ciśnienia i temperatury, pozwoli nam nam na wgląd realne zbadanie ustawionych równań charakterystycznych, reakcyj adsorbcji i reakcyj chemicznych. Celem wyprowadzenia ilościowych praw adsorbcji, zjawiska najprostszego przy zetknięciu się ciał ze sobą, możnaby postępować dwiema drogami, albo obliczać pracę potrzebną dla wyciągnięcia dielektryku z pola elektrycznego, albo też obliczać kompresję dielektryku w polu elektrycznem. Pójdę narazie drogą drugą. W przedstawieniu rzeczy zastosuję trzy

[1]) Czyli temsamem zależności własności ciał od powyższych danych; bardzo łatwo sp awdzić prawdziwość tego, kreśląc odpowiednie krzywe.

[2]) Rozumowania te potwierdzają doświadczenia nad adsorbcją w niskich temperaturach, wykonane przez Armstronga. Tabl. ann. II. 432.

metody, pierwszą statyczną, która choć nie odpowiada rzeczywistości, da jednak bardzo wartościowe wskazówki, drugą kinetyczną, która musi dać dobre rezultaty, wreszcie metodą trzecią termodynamiczną będę się starał sprawdzić, czy moje wyniki są zgodne z ogólnemi prawami natury.

Dla ułatwienia sobie wywodów statystycznych wprowadzę zamiast pojedynczych pól elektrycznych, których jest $n$, na powierzchni ciała, jedno duże pole elektryczne, czyli założę, że

$$n \,.\, e = E.$$

Założenie to nie jest ścisłem, może być tylko pomocniczem. Jest bowiem rzeczą jasną, że różne ciała adsorbowane będą miały różnej wielkości cząsteczki, które są mniej lub więcej współmierne ze specjalnie intenzywną częścią poszczególnych drobnych pól elektrycznych. Błąd popełniony przez to założenie da się jednak uwzględnić i sprostować w dalszem rozumowaniu Trudnością większą jest przedstawienie sobie pól o stałej objętości, a różnych natężeniach, co znów jest pomocniczem, przejście zaś do pola o nieskończonej rozległości nie stanowi już żadnych trudności.

Wedle praw elektrostrykcji[1]) nadwyżka ciśnienia $\Delta p$ pod jakiem znajdzie się dielektryk w polu elektrycznem o natężeniu $E$ wynosi:

$$\Delta p = \frac{E^2}{8\pi} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \cdot v = - \frac{E^2}{8\pi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \cdot p$$

a objętość dielektryku zmniejszy się z objętości początkowej $v_0$, na objętość $v$, co znacząc przez $\Theta = v_0 - \frac{v}{v_0}$ znajdujemy:

$$\Theta = \frac{\varkappa . E^2}{8\pi} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial \Theta}$$

gdzie $\varkappa$ jest współczynnikiem ściśliwości danego materjału[2]):

$$\varkappa = \frac{1}{v_0} \frac{\partial v}{\partial p} \text{ dla } E \text{ i } T = \text{konstans.}$$

Wzory powyższe wymagają następującej małej poprawki. Przy zanurzeniu danego pola w dielektryk[3]) nastąpi jego osłabienie w myśl wzoru:

$$E_0 = E_1 \,.\, \varepsilon.$$

Po uwzględnieniu tego w powyższych wzorach i ściągnięciu wszystkich stałych dla danego materjału, dochodzimy do konkluzji, że adsorbcja jest tem większą im większa jest kompresja:

$$A = \frac{K'}{\varepsilon_2^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \cdot p \quad \text{względnie} \quad A = K' \frac{\varkappa}{\varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \Theta}$$

---

[1]) Patrz podręczniki fizyki. Lippmann, Journal de Physique **9**. 381. **1881**.

[2]) G. Bruhat i M. Pauthenier, Comptes Rendus **179**. 1257 **1924**.

[3]) Jest to tylko wówczas ważnem, gdy istnieje współmierność cząsteczek z polem, t j. gdy założymy j. w., że $ne = E$.

Z wzorów powyższych odczytujemy, że ilość różnych substancyj zaadsorbonych przez dany adsorbtyw (a zatem przy oznaczonym $K$), zależy głównie od wzrostu stałej dielektrycznej z ciśnieniem. Dla obliczenia ilości zaadsorbowanych różnych ciał musimy znać współczynnik ściśliwości i materjału, stałą dielektryczną i wzrost stałej dielektrycznej z ciśnieniem, który daje się obliczyć dla ciał normalnie się zachowujacych (niepolimeryzujących się, niezmieniających stanu skupienia z głębszymi zmianami budowy), gdy tylko znamy równanie charakterystyczne danego materjału. Wzór ten przybierze szczególnie prostą postać, gdy go zastosujemy do gazów idealnych, lub do rozcieńczonych roztworów, które o wiele dokładniej zastosowują się do praw idealnych, niż gazy realne. Wówczas znany jest nam współczynnik ściśliwości w myśl prawa:

$$\varepsilon - 1 = \varkappa \, . \, p \text{ względnie ściślej } \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{p} = \varkappa, \text{ a zatem}$$

zawsze da się obliczyć wzrost stałej dielektrycznej z ciśnieniem. Wówczas adsorbcja wyniesie:

$$A = K \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon^2}$$

Ponieważ wartości $\varepsilon$ dla gazów są bardzo mało różne od jedności, tem samem $\varepsilon^2$ jest mało różne od 1, a więc prawo powyższe można sformułować następująco. Ilość zaadsorbowanych różnych gazów zbliżonych do idealnych przez dany materjał adsorbcyjny jest wprost proporcjonalną do wartości $\varepsilon-1$ danych gazów. $K$ jest dla każdego materjału wartością charakterystyczną. Szczegółowa analiza wzoru 1) przedstawia się następująco: Maksymalna ilość gazu idealnego, zostanie wówczas zaadsorbowana, gdy $K$ będzie posiadało wartość maksymalną, albo gdy przy stałem $K$ funkcja $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon^2}$ osiągnie wartość maksymalną. Jeśli pole będzie nieskończenie silne, to gaz idealny znajdzie się pod takiem ciśnieniem, że funkcja $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon^2}$ wewnątrz pola osiągnie maksymalną wartość. Badanie funkcji $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon^2}$, czy to sposobem graficznym, czy też przez tworzenie pierwszej pochodnej i przyrównanie jej do zera, wykazuje, że maximum wypada przy $\varepsilon = 2$. Gdy zatem pole nasze będzie nieskończenie silne, to $\varepsilon$ naszego gazu, dzięki kompresji, wzrośnie do wartości maksymalnej 2. Z drugiej strony wiemy, że maksymalna kompresja gazu mogłaby dojść do granicy objętości cząsteczek. Czy zatem wzór 1) odpowiada prawdzie, przekonamy się, obliczając maksymalne kompresje gazów zbliżonych do idealnych w polu elektrycznem, nieskończenie silnem.

TABLICA I.

| Ciśn. maks. w atm. | | Objęt. 1 gr. cz. gazu | b. van der Waals'a |
|---|---|---|---|
| $He$ | 13513 | 0.00166 | |
| $H_2$ | 3786,9 | 0.0059 | 0.023 |
| $N_2$ | 1721 | 0.0130 | 0.037 |
| $Ar.$ | 1795 | 0.0125 | |
| $O_2$ | 1828 | 0.0125 | 0.0316 |
| $CO$ | 1439 | 0.0156 | 0.0386 |
| $CH_4$ | 1053 | 0.0213 | |
| $CO_2$ | 1011 | 0.022 | 0.0428 |

Praktycznie nigdy nie mamy pól elektrycznych nieskończenie silnych, nigdy dielektryk nie da się ścieśnić do objętości $\frac{b}{4}$, ale co najwyżej do objętości $b$, zwykle zaś do wielokrotności $b$. Toteż średnie ciśnienie w warstwie zaadsorbowanej nie dosięgnie nigdy nawet $\frac{1}{4}$ ciśnień powyżej podanych, co w każdym razie da się laboratoryjnie bez żadnych trudności odtwarzać. Inna rzecz, że deformacje cząsteczek w polu są innego rodzaju i większe niż deformacje pod wpływem zwykłej kompresji. Tablica powyższa ma zatem tylko znaczenie nigdy nieosiągalnej granicznej kompresji gazów idealnych, gdyż na istotne osiągnięcie jej nie pozwolą ani temperatura gazu, ani siły odpychające cząsteczki gazu.

Jeżeli natomiast $K$ jest stałą i obraca się w granicach realnych, to wówczas maksymalnie adsorbowane będzie to ciało, dla którego funkcja $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon^2}$ posiadać będzie maksymalną wartość, t. j. gdy $\varepsilon = 2$. Gazów o $\varepsilon = 2$ w normalnych warunkach nie ma. Niemniej jednak ten wynik jest ciekawy, powiada on, że nawet przy wielkich polach elektrycznych adsorbcja nie rośnie prostolinijnie z powiększaniem się $\varepsilon - 1$, i że osiąga swoje nieprzekraczalne maximum. Ponieważ realnie mamy do czynienia z polami małymi, to maximum absorbcji będzie bardzo szybko osięgnięte, gdyż cząsteczki przy wielkiem $E$ nie będą się mogły mieścić w polu. Gdy $\varepsilon$ wzrasta, wzrasta też szybko objętość cząsteczek, w myśl wzoru:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot v_m = k.$$

Adsorbcja realnych gazów w pierwszej linji zależy od $(\varepsilon - 1)$ gazu, ale też różniczka $\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\, p$ nie jest równa ściśle $\varepsilon - 1$. Posiada ona trochę większą wartość, bo ściśliwość gazów realnych jest nieco większą niż idealnych. Tę nadwyżkę ściśliwości gazów realnych podaje nam wyraz $a$ z równania Van der Waals'a. Rozwiązanie różniczki $\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}$, ze wstawieniem zamiast równania ideal-

nego równania Van der Waals'a, daje skomplikowany wzór wysokiego stopnia, nie dający żadnych korzyści. Musimy zatem zadowolnić się stwierdzeniem, że adsorbcja zależy w pierwszym rzędzie od od $\varepsilon - 1$ danego gazu, w drugim rzędzie od ściśliwości gazu wyrażonego przez $a$ Van der Waals'a. Teraz staje się nam jasnem, dlaczego Arrhenius i inni dopatrywali się wzrostu adsorbcji ze wzrostem wartości $a$. Szczególnie, że $a$ stale wzrasta gdy $(\varepsilon - 1)$ wzrasta, że $a$ jest też funkcją $\varepsilon - 1$ i natężenia pola w okół cząsteczki, o czem niżej. Tak, że staje się jasnem, dla czego nie znaleziono zależności wyrażającej się wzorem absorbcji od $a$.

Dla zilustrowania tego błądzenia podaję tabelę Arrheniusa (patrz tab. 2) z dodatkiem wartości $(\varepsilon - 1)$ dla danych gazów.

TABLICA II.

Adsorbcja gazów przez węgiel kokosowy[1]).

| Gaz | a. $10^3$ | Ads. $cm^3$. | $(\varepsilon - 1). 10^6$ |
|---|---|---|---|
| $C_2H_4$ | 8.83 | 41 | 1310 |
| $NH_3$ | 8.08 | 71 | 7180 |
| $CO_2$ | 7.01 | 30.4 | 946 |
| $CH_4$ | 3.64 | 9.4 | 950 |
| $CO$ | 2.8 | 3.2 | 695 |
| $O_2$ | 2.69 | 2.5 | 547 |
| $N_2$ | 2.68 | 2.35 | 581 |
| $Ar$ | 2.59 | 1.63 | 557 |
| $H_2$ | 0.42 | 0.227 | 264 |

Z kolei należy przedstawić wpływ ciśnienia na adsorpcję.

Przy polu nieskończenie silnem nie ma wpływu ciśnienia na adsorpcję, gdyż im pole jest silniejsze, tem wpływ ciśnienia jest mniejszy. Im bardziej $\varepsilon$ rośnie, tem coraz mniejszy jest wpływ ciśnienia, gdy zaś $\varepsilon = 2$ ciśnienia nie wywiera wpływu. Łącząc te dwie przesłanki razem dochodzimy do konkluzji, że im adsorbja jest większa, tem wpływ ciśnienia na adsorbcję jest mniejszy. Z tego wynika, że gdy ciśnienie się zwiększa, to wpływ jego na adsorbcję coraz bardziej maleje. Ujmując to matematycznie stwierdzamy, że $\frac{dA}{dp} = o$, gdy $A = A_m$ (adsorbcja maksymalna) ; a $\frac{dA}{dp} = 1$ gdy $A$ jest bardzo

[1]) Zestawiona przez Arrheniusa Meddelanden Frän K. Votens-Kapsadad Nobelinstitut 2. Nr. 7 1911 według doświadczeń Ida Frances Homfray Zeitschr. für Physik. Chem. **74.** 129. **1910** i Aleksander Titow ibidem, **74.** 641, **1910.** Dodano wartości na $\varepsilon - 1$.

małe w stosunku do $A_m$ czyli gdy $A_m$, będzie duże w stosunku do $A$, nadto $\frac{dA}{dp} = f\left(A_m - A\right)$

czyli zbierając to razem

$$\frac{dA}{dp} = \frac{A_m - A}{A_m}$$

po zcałkowaniu

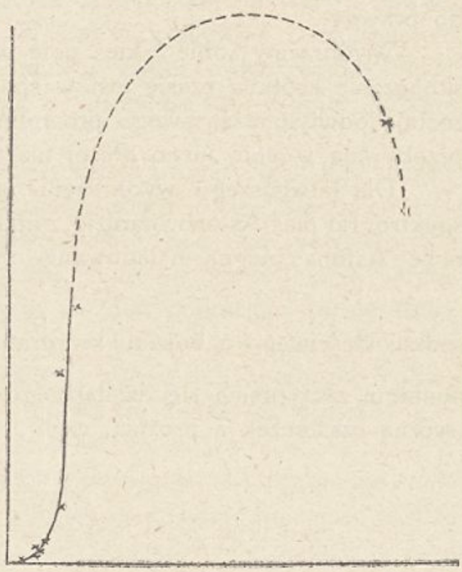
$$A = A_m\left(1 - \left(\frac{1}{e}\right)^{\frac{p}{A_m}}\right)$$

Wzór ten nie jest ścisły, gdyż pole elektryczne nie jest nieskończenie silne. Natężenie pola maleje, gdy ciśnienie rośnie, bo gdy stała dielektryczna medjum rośnie, to tem samem słabnie pole elektryczne. Z tego widać, że izoterma absorbcji jest krzywą posiadającą maximum, a wzór powyższy, który jest pomocniczą funkcją, wymaga poprawki, możliwej do znalezienia.

Posiadamy wiele wzorów na zależność adsorbcji od ciśnienia. Najbardziej znany jest wzór Freundlicha

$$A = \alpha \, . \, p^{\frac{1}{n}} .$$

Z powyższego rozumowania wynika, że we wzorze Freundlicha musi być zależność między $\alpha$ i $\frac{1}{n}$, że $\frac{1}{n}$ jest bardzo znacznie zmienne z ciśnieniem przy gazach, a natomiast przy cieczach granice zmienności są mniejsze.



Krzywa zależności adsorbcji od $\varepsilon - 1$ (według dat Tablicy 2.) różnych gazów na węglu kokosowym.

Natomiast wzór Arrheniusa $\frac{dA}{dp} = \frac{1}{k}\,\frac{A_m - A}{A}$

po zcałkowaniu $log \frac{A_m - A}{A_m} - 0.4343 \frac{A}{A_m} = \frac{1}{k}\,p$ ma za sobą wiele logicznych przesłanek, choć nie może być definitywnym.

Adsorbcja maksymalna da się obliczyć albo extrapolacyjnie, graficznie po wykonaniu wielu doświadczeń albo przy pomocy równania z dwu pomiarów precezyjnych pod różnymi ciśnieniami, wreszcie można tę wartość starać się obliczyć teoretycznie.

Przy statycznym poglądzie na zjawiska adsorbcji nie możemy zdać sobie dokładnie sprawy z wpływu temperatury. Gaz zmniejsza swoją stałą dielektryczną względnie $\varepsilon - 1$, co w przybliżeniu możemy obliczyć. Pozatem innych wpływów nie możemy przewidzieć. Rozwiązanie zagadnienia wpływu temperatury musi się oprzeć na termodynamice, a jasno da się przedstawić kinetyczne.

O ile dotychczasowe rozumowania, oparte na pojęciach statycznych, nie stoją w sprzeczności z termodynamiką, to natychmiast wejdą z nią w kolizję, gdy przejdzie się do badania zjawisk adsorbcji mieszaniny gazów. Według bowiem praw statyki gorszy dielektryk będzie wypchany z pola przez lepszy, tak, że nie ma żadnego kompromisu z prawem działania mas.

Dlatego przechodzę do przedstawienia kinetycznego zjawiska, które choć trudne, oparte jednak na prawdzie, dać musi wyniki dowolnie zbliżone do prawdy.

Wyobraźmy sobie jakieś pole elektryczne. Przez to pole, które w nieskończenie krótkim czasie jest w spoczynku, przelatują cząsteczki gazu, które zostają odchylone ze swego prostolinijnego toru. Skutkiem tego cząsteczki przebywają w polu nieco dłużej niż to było przewidziane.

Dla łatwiejszego wyobrażenia sobie tego zjawiska przedstawmy sobie spektrograf mas Astona, narazie z opuszczeniem pola magnetycznego. W aparacie Astona biegną naładowane cząsteczki i wychylają się różnie od stosunku właściwego naboju do kwadratu chyżości $\frac{\frac{e}{m}}{v^2}$. W naszym wypadku punktem zaczepienia się działającego pola jest różnica między stałą dielektryczną cząsteczek a próżnią, czyli $\varepsilon - 1$ zatem:

$$A = K\frac{\frac{\varepsilon - 1}{m}}{v^2} = K\frac{\varepsilon - 1}{mv^2} \quad ^{1)}$$

Z teorji kinetycznej gazu i ciał rozpuszczonych wiemy, że $mv^2 = 3\,k\,T$. ($T$ = temperatura absolutna, $k$ jest stałą Boltzmana równą $\frac{R}{N}$, $m$ = masą jednej cząsteczki).

Adsorbcja zatem różnych gazów przy tej samej temperaturze, kiedy $\frac{1}{2}\,mv^2$ wszystkich gazów posiada tę samą średnią wartość, wynosić będzie $A = k'(\varepsilon - 1)$. Ten wzór jest niemal identyczny z poprzednim. Nie oddaje on jednak ściśle zjawisk adsorbcji. Powodem tych różnic pomiędzy teorją a eksperymentem jest to, że wzięliśmy pod uwagę tylko siły przyciągające cząsteczkę w polu elektrycznem. Ponieważ każda cząsteczka ma wokoło siebie

---

[1]) Poprawka na działanie pola magnetycznego wynosiłaby $+\ \varkappa'\frac{\mu - 1}{mv}$.

także pole elektryczne, które powodować będzie odpychanie, przeto musimy zdać sobie sprawę najpierw ze zmierzenia tych pól elektrycznych, a następnie z sił odpychania.

Dla przedstawienia natężenia pól elektrycznych w około cząsteczki posłużę się pojęciem wprowadzonem ogólnie w naukę przez Smoluchowskiego. Wprowadził on pojęcie promienia działania cząsteczki przy sposobności ustawienia teorji koagulacji koloidów [1]). Smoluchowski nie zastanawiał się nad rodzajem sił przyciągania się dwu cząsteczek, wiedząc, że jakiegokolwiek byłyby one rodzaju, zawsze będą miały swój wzajemny promień działania. Zatem ten promień działania jest miarą natężenia sił przyciągających. Natężenie pola elektrycznego można zatem w myśl idei Smoluchowskiego mierzyć promieniem działania pola, na jakiś objekt, na jakąś cząsteczkę. Każde pole elektryczne jest nieskończenie wielkie, może jednak oddziaływać w sposób doświadczalnie stwierdzalny na pewien objekt w odległości conajwyżej $R$. Objekt, którym badam natężenie pola posiadać może bardzo różną czułość. Jednym objektem stwierdzę działanie, już w odległości $R$, drugim dopiero w odległości $R'$.

Dla jeszcze lepszego poznania, co oznacza ten promień działania, wezmę przykład realny. W atomie jakiegoś ciała skacze elektron z najbliższej elipsy 1, na elipsę 2. W czasie wykonywania tego niekwantowego ruchu powstało pole elektryczne. Te dwie płytki kondenzatorowe, jądro i elektron stoją bardzo blisko siebie; natężenie pola jest ogromne, spadek potencjału na jednostkę duży, czyli, mówiąc językiem Smoluchowskiego, promień działania jest bardzo wielki. Ze względu jednak na małe wymiary, muszę moje pole elektryczne badać bardzo małym objektem, który dajmy na to, będzie się skręcał w kierunku linji sił. Teraz wyobraźmy sobie, że elektron skacze z $n$-tej elipsy na $n+1$ ($n$ duża liczba) i że w czasie tego niekwantowego ruchu, powstaje pole elektryczne. Elektron znajduje się bardzo daleko od jądra, pole jest bardzo rozległe, ale jego natężenie bardzo małe. Gdy zacznę badać natężenie tego pola małym objektem, okaże się może, że promień działania jego jest prawie zero. Przyjmuję, że objekt badający promień działania, to cząsteczka, a wskazówką objektu, to właśnie polaryzacja (orjentowanie się) cząsteczki w polu.

Przedtem badałem pole np. maleńką cząsteczką wodorową i była ona doskonale polaryzowaną nawet do odległości $R$. To nowe rozległe pole II było tak słabe, że nie orjentowało cząsteczki wodoru. Ale też stała dielektryczna wodoru jest mała, biorę zatem przyrząd czulszy, o większej stałej dielektrycznej np. $SO_2$. Natychmiast stwierdzam wyraźnie radius działania aż do odległości $R'$. Gdybym przy pomocy cząsteczki $SO_2$ chciał badać pole pierwsze, wogóle nie potrafiłbym tego dokonać, bo taką wielką cząsteczką

[1]) M. Smoluchowski: Physik. Zeitschr. **17**. 587. **1916**. i Zeitschr. für physik. Chem. **92**. 129. **1917**.

nie potrafiłbym się dostatecznie zbliżyć do kondenzatora (do intenzywnej części pola).

Zdaje mi się, że to przedstawienie doraźnie oświetla całą naukę adsorbcji i szczególnie silnie podkreśla różnicę między adsorbentami. Znakomity adsorbent, np. wodoru (mała cząsteczka $d$ i małe $\varepsilon$), nie potrafi adsorbować $SO_2$; znakomity adsorbent $SO_2$ (np. kwas krzemowy) nie potrafi adsorbować wodoru. Korzyść zatem wprowadzenia do mych rozważań pojęcia Smoluchowskiego jest odrazu widoczną i można na jego zastowaniu wygodnie budować teorję oddziaływania dwu cząsteczek na siebie. Metoda ta pozwala równocześnie na mierzenie pól elektrycznych atomu (i cząsteczki) i na oznaczanie promienia działania każdej cząsteczki. W rozwinięciu pracy Smoluchowskiego przeprowadzili badania nad koloidami R. Zsigmondy [1]), a szczególnie dokładnie A. Westgeen i J. Reitstädter [2]). Badania te, mające na celu stwierdzenie, jak blisko muszą się zbliżyć do siebie dwie cząsteczki koloidu, aby się wzajemnie pochwycić, wykazały, że odległość ta, równa promieniowi działania $R$, wynosi około 2·3 promienia samej cząsteczki. Zatem promień działania cząsteczki koloidalnej, mierzonej drugą taką cząsteczką, wynosi średnio 2·3 $r$.

Jak należy zatem mierzyć promień działania cząsteczki gazowej? Oto należy tak blisko przysunąć ku sobie dwie cząsteczki gazowe, aby się chwyciły ze sobą, w ten sposób, iżby, niechajby tylko pozornie, utworzyły jedną całość. Ponieważ niełatwą jest rzeczą badać dwie poszczególne cząsteczki, biorę ich wielką ilość i komprymuję. Jak bardzo muszę je zbliżyć ku sobie, aby się wszystkie razem schwyciły? Otóż pochwycą się, gdy utworzą jednolity płyn. Nie stanie się to w każdej temperaturze, a więc muszę obrać temperaturę tak niską, aby skoki elektronowe były blisko jądra, aby pole elektryczne było silne i cząsteczki nań reagowały, aby nadto $\frac{1}{2}\,mv^2$ przybrało odpowiednio małą wartość. Wobec tego obieram temperaturę krytyczną (ilość cząsteczek $N = 6.06 \cdot 10^{23}$) i zbliżam je coraz bardziej ku sobie, ściskając badany gaz. Wówczas w pewnym momencie wszystkie cząsteczki chwytają się, a gdy objętość krytyczna cieczy wynosi według van der Waalsa 3 $b$, czyli 12 $k$, obliczam promień działania $R = \sqrt[3]{12} \cdot r = 2{\cdot}289\ r$. Wynik conajmniej zadziwiający — ta sama wartość jak przy koloidach. Promień działania pola elektrycznego w temperaturze krytycznej (mierzony tą samą cząsteczką) jest 2·3 razy większy niż promień rzeczywistej cząsteczki. Gdyby ten wynik był zupełnie ścisły, a liczba 2·289 niezmienna, to wówczas teorja stanów odpowiednich wszystkich ciał byłaby prawdziwą. Ten wynik jednakże niestety nie jest ścisły, bo objętość krytyczna nie wynosi ściśle 3 $b$, ale jest nieco różna od tej wartości. Widzimy z tego, że uchwycenie cząsteczki zależy od

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. **92.** 600 **1918.**
[2]) Zeitschr. für physik. Chem. **92.** 750 **1918.**

natężenia pola elektrycznego, od stałej dielektrycznej, od temperatury (jej energji kinetycznej) i od ciśnienia, t. j. zbliżenia cząsteczki. Stosunek $\frac{r}{R} \cong 0.435$ dla niektórych gazów podaje tablica 3, obliczona na podstawie średnich wartości dla *b*.

TABLICA 3.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $He$ | 0.553 | $CO_2$ | 0.438 |
| $H_2$ | 0.436 | $C_2H_4$ | 0.515 |
| $CH_4$ | 0.614 | $SO_2$ | 0.772 |
| $O_2$ | 0.448 | $Ar$ | 0.417 |
| $N_2$ | 0.446 | $NH_3$ | 1.124? |
| $CO$ | 0.470 | | |

Widać z tego, że o ile wiele gazów stosuje się do idealnych praw ścisłej łączności pomiędzy *b* a *k*, to są i takie gazy, które wykazują bardzo znaczne różnice. Do tych należą $CH_4$, $C_2H_4$, $NH_3$ i wogóle jak się zdaje, połączenia wodorowe. Te gazy wykazują promień działania o wiele niższy niżby to wynikało z idealnego stosunku $\frac{r}{R} = \frac{1}{2\cdot 3} = 0.435$. Te gazy są też anormalnie i znacznie silniej adsorbawane, niżby to należało przypuszczać ze samej stałej dielektrycznej. Inne, jak np. argon (ośm elektronów zewnętrznych) posiadają silniejsze pola elęktryczne $\left(\frac{r}{R} < 0{\cdot}435\right)$ i te gorzej będą się adsorbować, niż to wskazuje ich stała dielektryczna. Stwierdzamy zatem fakt, że stosunek sił przyciągających do odpychających, mierzonych promieniami działania, wynosi w temperaturze krytycznej $\frac{r}{R}$, i że stosunek ten jest zbliżony do liczby $1:2{\cdot}3 = 0{\cdot}435$. Powyżej tej temperatury, gdy chyżość cząsteczek jest większa, uchwycenie się wzajemne jest niemożliwe, a nadto wskazany powyżej stosunek się zmienia, t. j. *R* maleje, jakkolwiek jeszcze pewne oddziaływanie będzie miało miejsce to nietylko cząsteczek gazowych pomiędzy sobą, ale także ciał stałych i gazowych. Przy adsorbcji musimy przypuścić także istnienie podobnego zjawiska temperatury krytycznej. Zjawisko to obserwowałem i stwierdziłem je doświadczalnie, nie zdając sobie z początku sprawy ze ścisłej analogji, względnie identyczności zjawiska i nazwałem je temperaturą krytyczną adsorbcji [1]). Przy temperaturze podwyższonej jony i cząsteczki oddziaływują na sąsiednie niemal tak jak naładowane równoimiennie naboje. Dla molekularnych układów cząsteczka nie wydaje się jednolitem ciałem, gdyż elektrony zewnętrzne im bardziej są oddalone od jądra,

[1]) Przemysł chemiczny **7**. 201. **1924**.

tem więcej nabierają charakteru niemal samodzielnych jednostek, odpychających elektrony zewnętrzne cząsteczki sąsiedniej. Gdy w wypadku adsorbcji, weźmiemy pod uwagę cząsteczkę gazu zaadsorbowanego, to im bardziej będzie ten gaz oddalony od swojej temperatury krytycznej, tem bardziej będą się cząsteczki odpychały od siebie. Istnieć musi zatem zależność adsorbji od odległości temperatury krytycznej danego gazu i od odległości ciśnienia krytycznego danego gazu w samem polu adsorbcji. Związki te są, jak widać, skomplikowane i istnieje niewątpliwie zależność adsorbcji od od energji kinetycznej cząsteczek, czyli temperatury absolutnej, dalej od stosunku $R/r$, zmiennego z temperaturą, a wreszcie zależność od odległości temperatury krytycznej i ciśnienia w polu elektrycznem, co jednakże nie daje się łatwo przedstawić zapomocą wzoru matematycznego. Niemniej jednak rozważania te prowadzą do bardzo ciekawego rezultatu końcowego, który wyprowadzę dla umocnienia mej teorji, po termodynamicznem zbadaniu rzeczy.

A więc należy wyniki dotychczasowych rozważań poddać jeszcze krytyce termodynamicznej, a taka krytyka nie jest łatwą, trzeba bowiem ściśle sprawdzać, czy spostrzeżone zjawiska, pojęte na wielką skalę (nie molekularne) zgadzają się ze wszystkimi prawami i wnioskami termodynamiki. Byłoby zatem rzeczą korzystną tak ująć prawa termodynamiczne, aby można było sprawdzić, czy rozumowanie nasze jest prawdziwem, a względnie czy wyniki jego są racjonalne.

Takie ujęcie da się wyprowadzić z drugiej zasady termodynamiki, przez użycie praw Le Chateliera. Między innymi sformułował swoje prawa Le Chatelier w sposób następujący: Gdy na dany układ, znajdujący się w równowadze, działamy jakimś przymusem zewnętrznym, to reakcja idzie w tym kierunku, aby przeciwstawić temu przymusowi jak największy opór. Zasadę tę można ująć następująco: Każda przyczyna musi wywołać dwa skutki, jeden pierwszorzędny, łatwo dostrzegalny, drugi drugorzędny, cyfrowo mały, pierwszemu wprost przeciwny. Powiększanie zatem przyczyny będzie powodowało wolne wzrastanie skutku 1, a szybkie wzrastanie skutku 2, tak, że wreszcie musimy dojść do punktu, kiedy skutki te się zniosą. Podwyższanie działania przyczyny nie wywrze żadnego skutku a może nawet osiągnie skutek wręcz przeciwny niż spodziewany. Na przykładzie ściskania gazu widać wyraźnie prawdziwość tego prawa, które można też ująć w sposób następujący: Każde prawo natury jest prawem nie prostolinijnem, ale funkcją wyrażającą się krzywą conajmniej drugiego stopnia; temsamem żadne ekstrema w naturze nie są osiągalne, np. ani bezwzględnie niska temperatura, ani taksamo zbyt wysoka.

Wynika z tego, że powyższe sformułowanie drugiej zasady termodynamiki, które jest termodynamicznem stwierdzeniem przyczynowości zjawisk, pozwala na bardzo szybkie skontrolowanie, czy ustanowione prawa są ścisłe,

czy też przy ich dociekaniu popełnione były pewne zaniedbania, powodujące, że prawo dane jest tylko prawem idealnem, tzw. granicznem.

Prawo prostej proporcjonalności adsorbcji może być tylko prawem granicznem. Poprzednie rozumowania stwierdziły to i podały tego przyczyny. Adsorbcja rośnie, gdy ($\varepsilon$ — 1) rośnie aż do pewnego maximum; potem musi opadać, gdy skutkiem wzrostu ($\varepsilon$ — 1) cząsteczki stają się bardzo duże. Nieścisłość prawa prostej proporcjonalności adsorbcji można jeszcze łatwiej przedstawić sobie w inny sposób. Nie mówiliśmy dotąd jeszcze ani w jakiej temperaturze, ani pod jakiem ciśnieniem to prawo jest ważne. Adsorbcja rośnie z ciśnieniem, jednak tem mniej im wartość jej była uprzednio większa; gdyby to prawo ($\varepsilon$ — 1) było ważne dla ciśnienia $p$, nie może być już ważnem dla ciśnienia $p'$. Takie samo rozumowanie tyczy się i wpływu temperatury. Prawo zatem prostej proporcjonalności jest prawem granicznem, idealnem jak prawa gazowe; absolutnie ważnem we fikcji ciśnienia zbliżonego do zera lub temperatury bardzo wysokiej; zupełnie zaś przeciwne obserwować będziemy prawa w temperaturze niskiej i pod wysokiem ciśnieniem. Zresztą tak jak przy gazach, tak i przy adsorbcji musimy pamiętać o temperaturze krytycznej i ciśnieniu krytycznem.

Ujmując zatem wszystkie powyższe przesłanki i wnioski w pewną całość, otrzymujemy następujący obraz zjawiska adsorbcji. Istnieją rozmaite adsorbenty, które różnią się pomiędzy sobą głównie rozmaitem natężeniem pól elektrycznych, a nadto zależnością tego natężenia od temperatury, adsorbenty o bardzo silnych polach elektrycznych a małych odległościach naboi od siebie i stopniowo aż do pól o natężeniach bardzo słabych, czyli o dużych odległościach naboi. Gdy pola są niezmiernie krótkie a silne, adsorbtyw nie adsorbuje wcale, lub tylko nadzwyczaj małe cząsteczki. Pola nieco większe, charakteryzujące dany adsorbtyw przy danej temperaturze, powodować będą adsorbcję różnych ciał, odpowiednio do ($\varepsilon$ — 1); krzywa ta wznosi się do pewnego maximum i opadnie, gdy ($\varepsilon$ — 1) przybierze znaczną wartość. Ta krzywa jest charakterystyką adsorbentu i wogóle adsorbji. Podniesienie temperatury powoduje rozszerzenie się pól elektrycznych i osłabienie natężenia pola. Krzywa adsorbcji musi znacznie opaść, bo $\frac{1}{2}\ mv^2$ cząsteczek wzrosło. Równocześnie przesuwa się na prawo (a także i) w stronę wyższych ($\varepsilon$ — 1) i zwęża się. Zwrost ciśnienia działa wprost przeciwnie; krzywa adsorbcji wzrośnie i przesunie się na lewo w stronę ciał o małej stałej dielektrycznej, a początek krzywych zaczyna się w punkcie $\varepsilon = 1$. Gdy adsorbent ma inną charakterystykę, a więc pola bardziej rozszerzone ale słabe, to przy innej intenzywności nie będzie adsorbował widocznie ciał o małem $\varepsilon - 1$, lecz dopiero o znaczniejszym $\varepsilon - 1$, a krzywa jego będzie bardziej przesuniętą na prawo. Drugą jego cechą będzie zależność adsorbcji od temperatury i ciśnienia. Musi on być czulszym na zmiany przesunięć jego linji charakte-

rystycznych [1]). Prowizoryczną charakterystykę adsorbcji na węglu kokosowym, na podstawie doświadczeń z literatury, przedstawia rysunek 1.

Opanowanie teoretyczne zagadnienia zjawisk przy zetknięciu się dwu ciał ze sobą, a w szczególności przy adsorbcji, pozwala na wyciągnięcie daleko idących wniosków i na przystąpienie do badań eksperymentalnych. Polegać one będą na systematycznem określeniu krzywych charakterystycznych danego czystego adsorbenta, z których wyniknie charakterystyka adsorbtywu. Wówczas ujęcie matematyczne praw będzie zadaniem łatwiejszem do pokonania. Działanie technicznego adsorbenta (mieszaniny), będzie można wówczas rozłożyć na poszczególne składowe charakterystyczne. Eksperymentalne pokonanie wielu nasuwających się trudności nie jest łatwe w pewnych wypadkach, a realizacja niektórych krzywych będzie, jak przewiduję w pewnych wypadkach bardzo trudna, a nawet niemożliwa, gdy nie da się dowolnie zwiększyć aktywnej masy adsorbtywu. Krzywa zależność adsorbcji od ciśnienia jednego adsorbtywu musi się przedstawiać niemal taką samą krzywą [2]). Pamiętając, że zamiast $(\varepsilon-1)$. możemy wstawić $k\ p$, widzimy, że oś XX przedstawia nam ciśnienie. Gdy biorę jeden gaz, krzywa musi mieć niemal taki sam wygląd, a mała różnica między temi dwiema krzywemi polega na tem, że objętość $n$ cząsteczek o stałej $(\varepsilon - 1)$ nie jest równa objętości jednej cząsteczki o stałym $n\ (\varepsilon - 1)$. Nadto wystąpić muszą małe różnice skutkiem charakterycznej właściwości różnych cząsteczek gazowych, z których sprawę zdaje uprzednia tablica 2.

Krzywych takich nie wykreślano, dwie jednak takie krzywe adsorbcji w zależnoćci od koncentracji znalazłem w literaturze [3]).

Istnienie choćby hypotetyczne takich krzywych pociąga za sobą konieczność istnienia takich krzywych przy zetknięciu się jakichkolwiek zbiorowisk atomów ze sobą.

Jeżeli pod gazem rozumiemy zbiór cząsteczek, w którym siły przyciągające mniej więcej równoważą się z siłami odpychającemi i skutkiem tego zapewniona jest zupełna ruchliwość cząsteczek, to każde ciało znajdujące się pod bardzo wielkiem ciśnieniem, gdy skutkiem zbliżenia się cząsteczek wzrosły siły odpychające i niemal że zrównoważyły przyciągające i ruchliwość skutkiem tego cząsteczek jest zapewniona, możemy nazwać ciałem upodobnionym do gazu pod bardzo wielkim ciśnieniem, tj. o małej drodze swobodnej. Dla ciał stałych fazą przejściową byłaby faza upodobnienia się do płynów. I rzeczy-

---

[1]) Zależność natężenia pól elektrycznych od temperatury musi być prawem podobnem do praw Eötwesa zależności napięcia powierzchniowego od temperatury. Im bardziej jesteśmy oddaleni od temperatury krytycznej danego ciała, tem pola są intenzywniejsze i słabną w miarę zbliżania się do temperatury krytycznej. A zatem nawet odległość od temperatury krytycznej może charakteryzować rodzaj badanego adsorbenta (C, $SiO_2$, Pt. itp.).

[2]) Kształty linji, patrz H. Freundlich, Kapillarchemie Lipsk. 1923. s. 173, także 243.

[3]) Patrz jednak A. M. Villiams Medd. Fr. K. Vet. Akad. Bobelinst. (2) Nr. 27. 1913 cytowane według Freundlicha l. c. 241 i Wo Ostwald u. H. Schulze Kolloidzeitschrift 1925. 289.

wiście wszystkie doświadczenia zdają się wskazywać, że przy ściskaniu ciał siły odpychające równoważą przyciągające, przytoczę tu kilka faktów:

1) *a* van der Waalsa wzrasta z ciśnieniem, osiąga maksimum, a pod wielkim ciśnieniem szybko maleje, co stwierdzono szczególnie dokładnie dla $H_2$ i $N_2$[1]).

2) zwrotne (retrogradywne) skraplanie się mieszaniny gazów: gaz skroplony pod większem ciśnieniem z płynu z powrotem zamienia się na gaz[2]).

3) wzrost prężności par płynów pod ciśnieniem udowodniono ściśle termodynamicznie[3]).

4) płynność ciał stałych, szczególnie dokładnie zbadana dla metali pod wielkiem ciśnieniem[4]) i płynność geologicznych pokładów.

5) dyfuzja ciał stałych, szczególnie dokładnie zbadana w dziedzinie metali, znacznie poniżej punktu topliwości[4]).

6) reagowanie ze sobą ciał stałych pod wysokiem ciśnieniem (Spring).

7) dalszy dowód przesuwalności cząsteczek pod ciśnieniem to krystalizacja koloidów[5]).

Fakta te są zdaje się wystarczającym dowodem poprzednich twierdzeń. Z całości tych rozumowań widać, że planowane przezemnie doświadczenia kreślenia charakterystyk mają bardzo znaczne szanse powodzenia, a teorja odpowiada dostatecznie dotychczas znanym faktom i zdaje się posuwa naszą wiedzę o adsorbcji naprzód. Ujęcie tych praw we wzory choćby tylko empiryczne, musi się udać. Nie będzie to jednak jeszcze definitywnem zakończeniem pracy, bo nie wzięto pod uwagę ani kształtu pól elektrycznych, ani kształtu cząsteczek i ich deformacji, ani teorji kwant.

DR. LUDWIK WASILEWSKI.

# ELEKTROLITYCZNE OTRZYMYWANIE CYNKU.

Ze względu na wielkie straty cynku, dochodzące niekiedy do 25% ogólnej zawartości tego metalu w rudzie, przy otrzymywaniu go metodą retortową, a powstające na skutek różnicy temperatur wrzenia cynku i redukcji tlenku cynkowego, starało się już oddawna wielu badaczy wyszukać nowe

[1]) Patrz np. A. Eucken, Grundriss der physikalischen Chemie II. 1924.

[2]) Literatura, patrz Chwolson, Lehrbuch der Physik III. 690. 1905.

[3]) W. Gibbs: Poynting Phil. Mag. (5) 12, 32, 1981, cyt. według Oswald Lehrbuch der Allgemeinen Chemie II. 363. 1911. 202.

[4]) Teorja Beilby'ego, patrz W. Broniewski. Zasady metalografji 1921, s. 221 i 195.

[5]) Przemysł chemiczny 1924. 202.

drogi wydobywania bardziej ekonomicznego, tak pod względem oszczędności samego materjału jak też i kosztów produkcji. Wszystkie te usiłowania zdążały — jeśli nie brać pod uwagę hutnictwa — bądź to w kierunku elektrolizy roztworów wodnych, bądź też szukały rozwiązania na drodze elektrotermicznej. Literatura w zakresie elektrolizy cynku jest bardzo obfita, tak w dziedzinie czysto naukowej, jak i technicznej w ujęciach patentowych. Całość dotychczas opracowanego materjału da się podzielić na kilka grup postępowania, z których jedne zmierzają do prowadzenia elektrolizy z jednoczesnem wykorzystaniem energji tworzącego się anionu, czy to używając jakiegoś depolaryzatora obecnego w roztworze, jak to czynią Siemens i Halske (D. R. P. 42243.1866), stosując siarczan żelazowy, który przy rozpuszczaniu rud cynkowych redukuje się na $FeSO_4$, a przy elektrolizie w anodalnej przestrzeni znów utlenia się na $Fe_2(SO_4)_3$, czy też stosując rozpuszczalne anody. W tym drugim wypadku jako anody używano bądź zanieczyszczonego stopu cynkowego, przez co metoda sprowadzała się właściwie do rafinacji. Tak postępował Watt, używając jako rozpuszczalnika kwasu octowego, przyczem anodę stanowił odlany w płyty zanieczyszczony cynk, oraz Pfleger (Am. pat. z 18 kwietn. 1893), który dla lepszego usuwania obcych metali używał jako elektrolitu zasadowych soli cynkowych, dodając $ZnO$ w sproszkowanej postaci. Jednakże rafinacja cynku nie kalkuluje się ze względu na bardzo małą różnicę w cenie pomiędzy chemicznie czystym cynkiem, a nieco zanieczyszczonym (hutniczym), oraz na trudności w otrzymaniu elektrolitu zupełnie wolnego od domieszek metali, których potencjały elektrolityczne nie wiele różnią się od potencjału cynku. Do tej samej grupy prac należałoby zaliczyć stosowanie rozpuszczalnych elektrod, utworzonych przez sprasowanie mieszaniny rud cynkowych z węglem. Jednak i tutaj okazało się, że zbyt duże straty energji [1]) czynią tę metodę nie rentowną. Najbardziej jeszcze ekonomicznemi okazały się metody, które posługują się elektrodami nierozpuszczalnemi, a więc bez wykorzystania pracy anodalnej. W tym kierunku wszystkie nowsze usiłowania zmierzają. Poza tem są one pod względem technicznym prostsze i wygodniejsze. Jednem z trudniejszych problemów, który przedewszystkiem domagał się rozwiązania, było otrzymanie cynku w postaci zbitej, gładkiej i przylegającej do elektrody. Zagadnienie przez długi czas nie dawało się rozwiązać, ze względu na wielką skłonność cynku do wydzielania się w postaci gąbki, która zupełnie nie nadaje się do celów metalurgicznych. Wyjaśnienia tego zjawiska należy szukać w bardzo blizko siebie leżących wielkościach napięcia rozkładczego (na skutek znacznego przepięcia wodoru na cynku) tak dla jonów wodorowych jak i cynkowych wobec tego samego anjonu.

I tak, napięcie rozkładcze $ZnSO_4$ w roztworze normalnym wynosi

[1]) E. Günther „Die Darstel. d. Zinks.“ str. 39.

2·35 $V$, dla $H_2SO_4$ — 1·58 $V$, natomiast przepięcie wodoru sięga przy cynkowej katodzie 0·7 $V$, a więc w tych warunkach różnica nie przekracza 0·07 $V$. A następnie i koncentracja jonu cynkowego tuż przy katodzie prędzej spada, na skutek znacznie mniejszej szybkości wędrówki tegoż jonu niż jonu wodorowego, co z kolei powoduje podniesienie się potencjału elektrolitycznego. Te okoliczności umożliwiają jednoczesne wydzielanie się wodoru i cynku przyczem wywiązujący się gaz wpływa na rozdrobnienie, porowatość i gąbczastą postać metalu.

Wychodząc z powyższego wyjaśnienia, należałoby dla racjonalnej analizy zmniejszyć do minimum koncetrację jonów wodorowych w elektrolicie, a jednocześnie obniżyć potencjał katodowy przez utrzymanie wysokiej koncentracji katjonów cynku bezpośrednio u elektrody. Pierwszy warunek da się wypełnić przez stosowanie roztworów alkalicznych, zaś drugi przez użycie wirującej katody. Stosowanie elektrolitu alkalicznego jest o tyle jeszcze wygodniejsze, że łatwo w tym wypadku znaleźć tańszą, a odpowiednią anodę i całą aparaturę.

Na znanej własności tlenku cynkowego, przechodzenia do roztworu w nadmiarze alkaljów, usiłowali niektórzy badacze jak Rubenbauer lub Hoepfner (D. R. P. 62946 1891) oprzeć metodę elektrolizy cynku. Jednak, jak to wykazały badania Hantzsch'a, cynk w takich roztworach znajduje się w znacznej ilości w postaci koloidalnej, natomiast niezwykle mało występuje tu cząstek zjonizowanych. Amberg, który chciał na większą skalę przeprowadzić elektrolizę cynku w alkalicznych roztworach, doszedł do przekonania, iż tylko w znacznym nadmiarze wodorotlenków da się to uskutecznić i ta właśnie okoliczność zmniejsza wartość techniczną elektrolizy, tem więcej, że jest się zmuszonym pracować niskiemi koncentracjami cynku, gdyż jak twierdzi Günther w swojej monografji „Die Darstel. d. Zinks auf Elektrolyt. Wege" str. 60 z wielkim trudem udaje się otrzymać 1% rortwór $Zn$. O wiele korzystniej pod tym względem zachowuje się tlenek cynkowy w amonjakalnym węglanie amonowym, lub węglan cynku w amonjaku. Na to zwrócił uwagę pierwszy Kiliani, a nawet opatentował metodę elektrolizy galmanów i wypałków cynkowych przy pomocy rozpuszczania ich w amoniaku. (D. R. P. 29900, 11 str. 84).

Następnie zajmowali się szczegółowo tym problemem Burghardt i Rigg (D. R. P. 91124, 28 96). Doszli oni jednak do wniosków ujemnych, twierdząc, że metoda wypada nieekonomicznie, głównie ze względu na straty amonjaku (Günther str. 58).

Uważając jednak, że temat jest ważny teoretycznie i może mieć doniosłe praktyczne znacznie wziąłem sobie za zadanie, na polecenie prof. I. Mościckiego[1]),

---

[1]) Myśl zajęcia się w powyższym przypadku problemem cynkowym pochodzi pośrednio od p. prof. J. J. Boguskiego, który, jak mi to ustnie był łaskaw referować, pracował dłuższy

bliżej rozejrzeć się w elektrolizie amoniakalnych roztworów węglanu cynkowego, oraz zbadać zachodzące przytem procesy.

Zadaniem zatem niniejszej pracy było zbadanie warunków elektrolizy węglanu i tlenku cynkowego w amonjakalnym roztworze oraz wpływu tego procesu na elektrolit. Tu należało zbadać 1) jakie procesy odbywają się podczas rozpuszczania materjału, 2) jakie procesy zachodzą przy elektrolizie na katodzie i jaki mają wpływ na postać wydzielającego się cynku 3) wpływ anodalnego utleniania, które powodować może straty w amonjaku i wreszcie 4) ustalić i dobrać warunki przewodnictwa elektrolitu, gęstości prądu i szybkości wirowania elektrody, najbardziej odpowiadające elektrolizie ze względu na najmniejsze zużycie energji, największą wydajność prądu i najmniejsze straty w materjale.

## Część doświadczalna.

### 1. Rozpuszczalność.

Do pracy używałem chemicznie czystego węglanu względnie tlenku cynkowego, otrzymanego z siarczanu cynkowego przez zalanie roztworem $KHCO_3$, wysyconego bezwodnikiem węglowym w temp. około 0°C. Osad otrzymany myto, sączono i prasowano. Analiza wykazała skład różny od teoretycznego zaledwie w dziesiątych częściach procentu. Przez wyżarzenie węglanu otrzymałem tlenek. Przedewszystkiem należało wziąć się do oznaczenia stosunków rozpuszczalności węglanu i tlenku cynkowego w roztworach amoniaku.

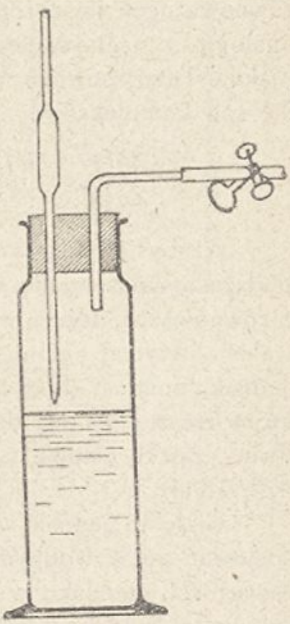
W tym celu przygotowałem szereg roztworów amoniaku od 1 normalnego do 15 norm. a następnie, ażeby móc analizować roztwór po wysyceniu go cynkiem, nie powodując jednocześnie strat amonjaku, skonstruowałem aparacik z cylindra szklanego, zamkniętego korkiem z dwoma otworami. Przez jeden przechodziła rurka zgięta, krótka, sięgająca jednym końcem do dolnej powierzchni korka, na której zewnętrzny koniec nasunięty był kauczuk z zaciskiem. Przy pomocy tej rurki z kauczukiem można było łączyć pompkę powietrzną z przestrzenią wewnątrz cylindra. Przez drugi otwór korka przesunięta była pipeta, a zewnętrzne jej zakończenie również zamknięte zostało kauczukiem z zaciskiem. Do cylindra wsypywałem węglan cynkowy, poczem zalewałem amonjakiem o znanem stężeniu, szybko zamykałem korkiem i natychmiast studziłem, gdyż reakcja tu przebiegająca jest dość silnie egzotermiczna. Następnie wstawiałem cylinderek do termostatu o 18° co pewien czas silnie wstrząsając go i skłócając obecny tam roztwór.

---

czas nad metodą dokoncentrowywania tlenku cynkowego zapomocą tworzenia amonjakalnych roztworów węglanu cynkowego. Chodziło mu o umożliwienie wyzyskania zwałów nisko procentowego galmanu, nienadającego się już do bezpośredniej przeróbki hutniczej.

*Dr. I. Mościcki*

Rozpuszczanie przy częstem wstrząsaniu było zazwyczaj ukończone po 12, a czasami i więcej godzinach. Próbkę do analizy brałem w ten sposób, że po ustaniu się mieszaniny opuszczałem pipetę tak głęboko, ażeby jej koniec zanurzyć pod powierzchnię płynu, poczem wtłaczam pompką powietrze do cylindra, które znów swoim cisnieniem wypychało roztwór do pipety. Po wypełnieniu pipety do znaczka płynem zaciskałem kauczuk, wyjmowałem ją i ciecz analizowałem, Amonjak oznaczałem miarowo przez odpędzenie go ługiem z kolbki destylacyjnej do 1/10 norm $H_2SO_4$. Cynk natomiast oznaczałem bądź jako tlenek, bądź elektrolitycznie. Próbowałem również oznaczać cynk miarowo przy pomocy roztworu żelazocyjanku potasu, jednak jak stwierdziłem, przy tej metodzie mogą powstawać błędy dość znaczne, gdyż dochodzące do kilku procentów. Dane z tych analiz (Tablica I), określające równowagę pomiędzy cynkiem w stanie nasycenia, a amonjakiem w roztworach wodnych o różnych koncentracjach amoniaku wykazują, że stosunek tych dwu składników nie jest stały.



Rys. 1.

I tak „wychodząc od wysokich koncentracji t. j. od około 15 norm. (26%) amonjaku otrzymuje się w roztworze stosunek cząsteczek $Zn : NH_3$ jak 1 : 3 i ten stosunek utrzymuje się w miarę użycia amonjaku o słabszem stężeniu mniej więcej do 5·5 norm. Przy użyciu już bardziej rozcieńczonego roztworu wysycenie cynkiem nie idzie tak daleko w stosunku do amonjaku i im więcej rozcieńczone roztwory będziemy używali tem więcej zmieni się stosunek na niekorzyść cynku. W poprzednich doświadczeniach rozpuszczałem węglan cynkowy kolejno w amonjaku o różnych koncentracjach; jednak analogiczne obserwuje się zjawisko, jeśli stężony roztwór amonjaku wysyconego cynkiem rozcieńczać stopniowo wodą. W tym wypadku przy rozcieńczeniu roztworu poniżej 5 norm. (względem amonjaku) następuje powolniejsze lub szybsze wydzielanie się kłaczkowatego osadu zależnie od sposobu i stopnia rozcieńczania. Tutaj bowiem podczas rozpuszczania się $ZnCO_3$ w amonjaku tworzy się roztwór soli z katjonem złożonym $Zn(NH_3)^{\cdot\cdot}_n$. Sól ta istnieć może tylko w rozwtorach stężonych, natomiast przy rozcieńczaniu wodą ulega stopniowej hydrolizie połączonej z jednoczesnem wydzielaniem wodorotlenku:

$$Zn\,(NH_3)_n\,CO_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Zn\,(OH)_2 + (NH_4)_2\,CO_3 + (n-2)\,NH_3 + aq$$

Jak wyżej wzmiankowano, w wypadku gdy węglan cynkowy znajduje

się w stanie nasycenia w stężonem roztworze amonjaku, stosunek cząsteczkowy cynku do amonjaku ustala się jak 1 : 3, a więc zgodnie z Bonsdorfem (B. B. 36, 2322, 1993) należy przyjąć dla istniejącego w tych warunkach związku kompleksowego wzór: $Zn(NH_3)_3CO_3$.

Rozpuszczalność tlenku cynkowego w czystym amonjaku jest tak minimalna, iż nie stoi w żadnym stosunku do rozpuszczalności węglanu. Przeto więc roztwór samego tlenku cynku nie przedstawia żadnego interesu dla elektroizy. Natomiast szereg analiz, które wykonałem przy rozpuszczaniu równoważnych ilości $ZnO$ i $NH_4\ HCO_3$ w amonjaku, wykazują najzupełniejszą analogję z zachowaniem się $ZnCO_3$ wobec odpowiednich roztworów amonjaku. Tutaj bowiem podobnie jak i poprzednio mamy przebieg tworzenia się soli kompleksowej:

$$ZnO + NH_4HCO_3 + 2NH_3 = Zn(NH_3)_3CO_3 + 3H_2O.$$
$$ZnCO_3 + 3NH_4OH = Zn(NH_3)_3CO_3 + 3H_2O.$$

Ażeby głębiej wniknąć w stosunki zachodzące między cząsteczkami, podczas rozpuszczaniu węglanu, względnie tlenku cynkowego, zmieszanego z równoważną ilością węglanu amonowego w amonjaku, początkowo usiłowałem otrzymać amonjakalne połączenia węglanu cynkowego w stanie wolnym. Jednak, pomimo dość licznych prób, udało mi się otrzymać tylko związek, który zresztą był już dawniej otrzymany przez Favré i Wöhlera, zawierający dwie cząstki amonjaku, a więc typu $(NH_3)_2\,ZnCO_3$. (An. Ch. Ph. 3. 10, 474, 1844).

Ciało to jednak w zetknięciu się z wodą ulega rozkładowi, tak, że zdysocjować go w wodnym roztworze nie można. Natomiast związków o wyższej zawartości amoniaku w cząsteczce w stanie wolnym nie udało mi się otrzymać. Jak wyżej jednak powiedziano w stężonych roztworach amonjakalnych da się zdefiniować stosunek amonjaku do $ZnCO_3$, wskazujący na istnienie w roztworze związku $(NH_3)_3ZnCO_3$.

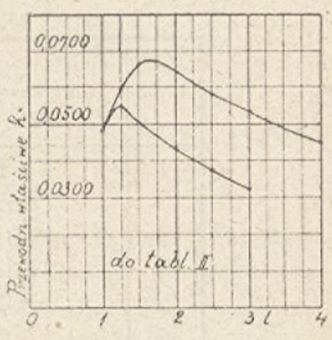
A zatem, jak to wypływa z założeń Wernera, („Neuere Ansch. auf d. Geb. d. an. Chemie“ 1921) cynk jako pierwiastek zdolny do tworzenia wiązań bocznych, łącząc w cząstce dwie i trzy cząstki amonjaku, powinien również dać kompleks złożony z czterech cząstek $NH_3$, co jeśli rzeczywiście ma miejsce, to powinno znacznie wpłynąć na podniesienie przewodnictwa kompleksu czteroamonjakalnego w stosunku do trójamonjakalnego. Ponieważ w stanie wolnym związku takiego otrzymać nie mogłem, musiałem przeto zwrócić się do pomiarów przewodnictwa, przy pomocy którego można było wykazać istnienie w roztworze takiego aglomeratu. W tym celu sporządziłem roztwór $ZnCO_3$ w 12 norm. amoniaku. Odpowiadaćby to powinno, w myśl dotychczasowych rozważań, istnieniu 4 *gr. cząst.* $Zn(NH_3)_3CO_3$ w 1 litrze. Roztwór ten oznaczyłem przez I i określiłem przewodnictwo właściwe „K“ tego tego roztworu, raz rozcieńczając go wodą do 4 norm. amoniaku, a więc nieco

niżej granicy hydrolitycznego rozkładu i drugi raz taki sam roztwór rozcieńczając 5 norm. amonjakiem. Jeśliby w tych operacjach miało miejsce tylko zwykłe rozcieńczanie, a kompleks $Zn(NH_3)_3CO_3$ miałby pozostawać w roztworze, to właściwie przewodnictwa w obydwu wypadkach nie powinny by się różnić, co najwyżej o jakąś nieznaczną wielkość przewodnictwa amonjaku.

TABLICA I.

| L. p. | Ilość $NH_3$ w gr. cząst. na 1 litr | Ilość $Zn$ w gr. na 1 litr. | Ilość $Zn$ w gr. cząst. na 1 litr | Stosunek cząstkowy $NH_3 : Zn$. | Katjon kompl. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 14·7 | 314.84 | 4·814 | 3·06 | $Zn/NH_3/_3$ |
| 2 | 10·2 | 224.26 | 3·429 | 2·98 | $Zn/NH_3/_3$ |
| 3 | 7·0 | 147.40 | 2·253 | 3·12 | $Zn/NH_3/_3$ |
| 4 | 5·5 | 116·54 | 1·782 | 3·09 | $Zn/NH_3/_3$ |
| 5 | 4·3 | 73·25 | 1·120 | 3·83 | hydroliz. |
| 6 | 3·2 | 38·56 | 0·589 | 5·34 | „ |
| 7 | 2·0 | 20·00 | 0·308 | 6·48 | „ |

Tymczasem rzecz ma się inaczej i jak można się przekonać z danych Tabl. II. (Rys. 2) rozcieńczenie amonjakiem prowadzi prawie do podwójnego (dokładnie biorąc to przy rozcieńczeniu do 3 litrów przewodnictwo zwiększa się 1·7 razy) zwiększenia się przewodnictwa w stosunku do przewodnictwa przy rozcieńczaniu wodą. Oznacza to, że przez zwiększenie ilości amonjaku przypadającego na jednostkę $ZnCO_3$ ma się do czynienia z przemianą powodującą jednocześnie zwiększenie się ilości jonów w roztworze.




Rys. 2.

TABLICA II.

| L. p. | Objętość roztworu I. przy rozcień. $H_2O$ lub 5 n. $NH_3$ | Przewodnictwo właśc. „K“ przy | |
|---|---|---|---|
| | | rozcieńczaniu wodą | rozcieńcz. 5 nor. amoniakiem |
| 1 | 1 litr | 0·0483 | 0·0483 |
| 2 | 1·25 „ | 0·0552 | 0·0595 |
| 3 | 1·50 „ | 0·0509 | 0·0661 |
| 4 | 1·75 „ | — | 0·0681 |
| 5 | 2·00 „ | 0·0436 | 0·0659 |
| 6 | 2·50 „ | 0·0376 | 0·0581 |
| 7 | 3·00 „ | 0·0323 | 0·0535 |
| 8 | 4·00 „ | — | 0·0450 |

Dla wyświetlenia tych stosunków sporządziłem oprócz roztworu I jeszcze następujące:

Roztwór II, który zawierał w 1 litrze 14 gr. cząst. $NH_3$ i 4 gr. cząst. $ZnCO_3$, co odpowiadałoby składowi 4 gr. cz. $(NH_3)_3 ZnCO_3$ + 2 gr. cz. $NH_3$ na 1 litr.

Roztwór III zawierał 16 gr. cz. $NH_3$ i 4 gr. cz. $ZnCO_3$ w litrze, co odpowiadałoby składowi 4 $(NH_3)_4$ $ZnCO_3$ na 1 litr.

Roztwór IV zawierał 20 gr. cz. $NH_3$ i 4 gr. cz. $ZnCO_3$ w 1 litrze, co odpowiadałoby składowi 4 $(NH_3)_4$ $ZnCO$ + 4 $NH_3$.

Pomiar przewodnictw właściwych tych roztworów przy rozcieńczaniu ich wodą wykazał (Tabl. III), że jeśli w roztworze amonjakalnym o danej objętości mamy stałą koncentrację $ZnCO_3$, to, przechodząc od najmniejszej zawartości $NH_3$ na jednostkę $ZnCO_3$ do wyższych stężeń, przewodnictwo znacznie zwiększa się do roztworu III, poczem dalsze zwiększanie koncentracji $NH_3$ przynajmniej w zakresie rozcieńczeń nadających się do porównywania, wywiera już na przewodnictwo tylko nieznaczny wpływ.

TABLICA III.

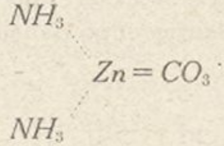
| L. p. | Objętość roztworu przy rozcieńcz. wodą do | Przewodnictwo właśc. „K" dla roztworów | |
|---|---|---|---|
| | | I $(NH_3)_3$ $ZnCO_3$ | II $(NH_3)_3$ $ZnCO_3$ + 1/2 $NH_3$ |
| 1 | 1 litr | 0·0483 | 0·0542 |
| 2 | 1·25 „ | 0·0552 | 0·0621 |
| 3 | 1·50 „ | 0·0509 | 0·0625 |
| 4 | 2·00 „ | 0·0436 | 0·0556 |
| 5 | 2·50 „ | 0·0376 | 0·0471 |
| 6 | 3·00 „ | 0·0323 | 0·0423 |
| 7 | 4·00 „ | hydroliza | — |

| L. p. | Objętość roztworu przy rozcieńcz. wodą do | Przewodnictwo właśc. „K" dla roztworów | |
|---|---|---|---|
| | | III $(NH_3)_4$ $ZnCO_3$ | IV $(NH_3)_4$ $ZnCO_3$ + $NH_3$ |
| 1 | 1 litr | 0·0580 | — |
| 2 | 1·25 „ | 0·0680 | 0·0611 |
| 3 | 1·50 „ | 0·0706 | 0·0680 |
| 4 | 2·00 „ | 0·0650 | 0·0648 |
| 5 | 2·50 „ | 0·0575 | 0·0581 |
| 6 | 3·00 „ | 0·0490 | 0·0525 |
| 7 | 4·00 „ | 0·0380 | 0·0424 |

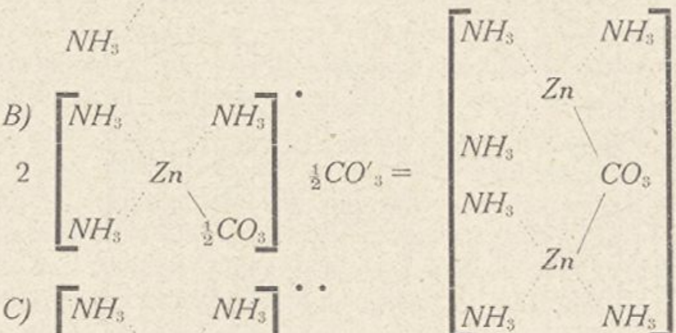
Porównując ze sobą przewodnictwo właściwe roztworów I. i III. widzimy znaczne zwiększenie przewodnictwa w wypadku drugim co świadczy o zwiększonej ilości jonów.

W myśl rozważań Wernera mamy tu do czynienia z kompleksowymi związkami cynko-amonjakalnymi, które, w miarę jak włączają w skład cząstki coraz więcej $NH_3$, ulegają przemianie z formy niejonowej w formę coraz silniej dysocjującą się.

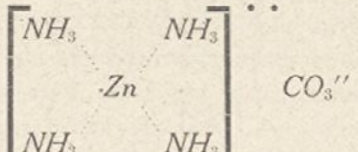
I tak, związek zawierający 2 amonjaki nie dysocjuje się z wodą ulega rozkładowi; związek o 3 amonjakach już ulega dysocjacji elektrolitycznej i przewodzi prąd, a związek o 4 amonjakach posiada przewodnictwo znacznie zwiększone w porównaniu z poprzednim. Strukturalnie wyraziłoby się to tak:

A) 

Związek nie tworzy jonów w wodzie ulega rozkładowi.

B)  $CO_3''$

Związek istnie w wodnym roztw. i dysocjuje dając jony.

C) 

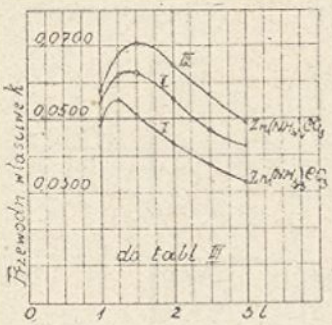
Związek tworzący więcej jonów ponów powinien posiadać podwójne przewodnictwo.

Przedstawienie powyższymi wzorami zależności międzycząsteczkowych stwierdza, iż w miarę, jak boczne wartościowości centralnego atomu są wysycane coraz większą ilością cząsteczek $NH_3$, tem bardziej zostaje usuniętą od bezpośredniego połączenia grupa $CO_3''$, tworząc jonogenową formę związku. To jednak wymaga, ażeby przewodnictwo kompleksu $(NH_3)_4\ ZnCO_3$ było 2 razy większe niż przewodnictwo $(NH_3)_3\ ZnCO_3$; skoro jednak zważymy, że objętość molekularna kompleksu pierwszego powinna być większa niż drugiego, to stanie się jasnem, iż przy operowaniu z konieczności stężonemi roztworami zwiększona objętość molekularna musi wywierać wpływ i to właśnie w tym kierunku, że nieco zmniejsza mające być dwukrotnie powiększone przewodnictwo kompleksu pierwszego. Tem tedy należy wytłumaczyć znaczniejsze odchylenia od dat, które powinnoby się otrzymać na podstawie przyjętych założeń. To, że dalsza koncentracja amonjaku w roztworze już nie wywiera zasadniczego wpływu na budowę amonjakalnego węglanu cynko-

wego, stwierdza porównanie krzywych przewodnictw roztworów III. i IV. (Rys. 3) Roztwory te, których skład odpowiadałby obecności ewentualnych kompleksów $(NH_3)_4ZnCO_3$ i $(NH_3)_5ZnCO_3$ mają maksima swoich przewodnictw leżące blisko siebie, a reszta krzywych prawie zlewa się ze sobą. Koncentracja amonjaku w stosunku do $ZnCO_3$ wyższa niż przy roztworze III. nie wpływa zatem dodatnio na przewodnictwo. Rozstrząsanie przewodnictwa właściwego pozwała wyciągnąć praktyczne wnioski, mianowicie, że dla celów elektrolizy, w założeniu technicznem, nie może być obojętne jaką koncentracją będziemy pracowali. Jak widzimy (rys. 3) przewodnictwo właściwe osiąga swoje maksimum przy koncentracji około 3 gr. cz. $ZnCO_3$ w litrze poniżej i powyżej tej koncentracji spada, co oczywista powoduje wzrost napięcia na końcówkach kąpieli elektrolitycznej. Jeszcze większy wpływ na napięcie będzie miało to czy użyjemy elektrolitu o składzie odpowiadającym $(NH_3)_3$ $ZnCO_3$ czy też $(NH_3)_4$ $ZnCO_3$ (rys. 4.)




Rys. 3.




Rys. 4.

Rozważanie przebiegu elektrolizy wskazało, że na skutek wydzielania się $CO_2$, powstaje w coraz większych ilościach $(NH_4)_2$ $CO_3$, w miarę ubywania cynku z elektrolitu. W celu wyjaśnienia jaki może mieć wpływ tworzący się $(NH_4)_2CO_3$ na rozpuszczalność $ZnCO_3$, sporządziłem 2 norm. roztwór węglanu amonowego po dodaniu sproszkowanego $ZnCO_3$ i silnie wstrząsałem przez dłuższy czas. Analiza wykazała, że cynk przechodzi w tym wypadku do roztworu, i podobnie jak przy amonjaku, im więcej stężony roztwór, tym więcej przechodzi węglanu cynkowego na jednostkę węglanu amonowego. A odwrotnie, poniżej pewnego rozcieńczenia, następuje wypadanie zasadowego węglanu cynkowego ze stężonego początkowo węglanu amono-cynkowego i stosunek wzajemny $ZnCO_3$ do $(NH_4)_2$ $CO_3$ ulega zmianie. Jak widać z tablicy IV rozpuszczalność jest dość znaczna, gdyż w 2 norm. roztworze węglanu amonowego rozpuszcza się 1/3 gr. cząst. $ZnCO_3$.

Bliżej w te stosunki wnikać nie było konieczne ponieważ już z tych danych widać, że wpływ węglanu amonowego na rozpuszczalność $ZnCO_3$

wprawdzie ujemnym nie jest, lecz nie przedstawia też żadnej szczególnej korzyści.

TABLICA IV.

| L. p. | Koncentr. $(NH_4)_2CO_3$ w gr. cząst. na 1 litr | Do roztworu przech. $ZnCO_3$ w gr. cząst. na 1 litr | Stosunek $(NH_4)_2CO_3 : ZnCO_3$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 1/4 | 4 : 1 |
| 2 | 0·25 | 1/59 | 15 : 1 |

2. Przebiegi katodalne.

Już we wstępie powiedziano, że na skutek małej różnicy potencjału elektrolitycznego między cynkiem i wodorem na cynku, istnieje stale możliwość wydzielania się gazu obok metalu, co też musi wywierać wpływ, tak na postać tworzącej się warstwy metalu, jak i na wydajność prądu. Wprawdzie, użycie do elektrolizy roztworu amonjakalnego i wytworzenie przez to jonu kompleksowego, zmniejsza koncentrację jonów wodorowych, jednak, na skutek usuwania się cynku z elektrolitu i działania anjonu na amonjak, wytwarza się w coraz większych ilościach jon $NH_4$, który wędrując obok jonu kompleksowego, rozładowuje się na katodzie, wywiązując wodór. Przedewszystkiem, przeto należało dążyć do zniweczenia w zupełności, względnie w znacznym stopniu wpływów, oddziaływujących szkodliwie na postać wydzielającego się cynku. Podczas rozważania tego zagadnienia zwróciły moją uwagę prace Kilianiego. Twierdzi on mianowicie, że przy nizkich gęstościach prądu stale wydziela się cynk w postaci gąbki; i dopiero w miarę podnoszenia gęstości gąbka staje się coraz więcej spoista i przy gęstości około 1800 $amp/m^2$ wydziela się zbity metal. Otóż szereg systematycznych prób, które przeprowadziłem z gęstościami od bardzo nizkich (50 $amp/m^2$) do bardzo wysokich (2000 $amp/m^2$), oraz z różnemi koncentracjami cynku, okazał, że rzeczywiście, jeśli się stosuje nieruchome elektrody i ma do czynienia z roztworem o pewnem, nawet bardzo małem zanieczyszczeniu metalem szlachetniejszym od cynku, a na którym wodór ma niższe przepięcie (w tym bowiem wypadku, tworzą się na elektrodzie cynkowej o wysokiem przepięciu dla wodoru, jak gdyby punkciki o przepięciu niższem, co oczywista natychmiast umożliwia wydzielanie się wodoru) to wytworzona gąbka przy niskich gęstościach miękka i pulchna stawała się wmiarę wzrostu gęstości prądu bardziej spoistą i wreszcie około powyżej podanej gęstości 1800 $amp/m^2$ przechodziła w twardą krystaliczną, dając powierzchnię mniej lub więcej krzaczastą i kruchą; nie mogłem natomiast otrzymać w tych warunkach gładkiej powierzchni, mocno przylegającej do katody.

Gdym jednak prowadził próby z bardzo czystemi związkami cynku, to otrzymywałem inne wyniki. Rozważanie danych z tabl. VI czyni widocznem, że najlepsze własności, pod względem postaci wydzielającego się cynku i zu-

pełnego braku wodoru w gazach, wykazały roztwory o największej koncentracji cynku przy użyciu gęstości prądu od 250 $amp/m^2$ do 800 $amp/m^2$. Dodatkowo porobione próby wskazały możliwość stosowania i jeszcze niższych gęstości 100 i 150 $amp/m^2$, jednak te gęstości nie byłyby korzystne technicznie, gdyż musiałoby się dla takiej samej produkcji znacznie zwiększać aparaturę. Cynk, w tych warunkach na nieruchomych elektrodach, dawał powierzchnię równą, gładką i dopiero po dłuższym czasie ukazywały się na krawędziach kryształki cynku, trzymające się silnie blaszki. Przechodząc następnie do coraz to niższych koncentracyj, widzi się z tablicy, jak już przy coraz niższych gęstościach, gazy wykazują obecność wodoru, a powierzchnia katody coraz łatwiej pokrywa się drobno krystaliczną gąbką.

Elektrolizę prowadziłem w naczyniu szklanem, zamkniętem szczelnie korkiem z przesuniętemi przezeń elektrodami cynkową i żelazną, oraz rurką szklaną dla odprowadzania gazów. Jako roztworów używałem dwukrotnie rozcieńczonych roztworów I i III, a więc:

Roztwór *A)* zawierał w 1 litrze 6 gr. cz. $NH_3$ i 2 gr. cz. $ZnCO_3$, co odpowiada $2(NH_3)_3$ $ZnCO_3$ w 1 litr.

Roztwór *B)* zawierał 8 gr. cz. $NH_3$ i 2 gr. cz. $ZnCO_3$, co odpowiada $2(NH_3)_4$ $ZnCO_3$ w 1 litrze.

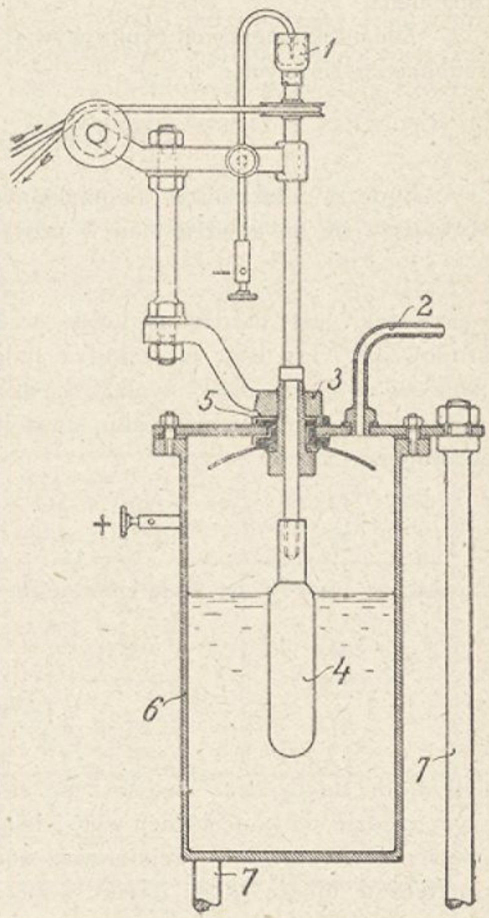
Pozatem, przygotowałem roztwory, zawierające coraz mniejszą koncentrację $Zn$ przy niezmiennej ilości $NH_3$ oraz $CO_3''$. W ten sposób miałem do czynienia z elektrolitami, z których cynk został jak gdyby, częściowo wydzielony.

TABLICA VI.

| 1 | 2 | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| L. p. | Gęstość prądu w $amp/m^2$ | Roztwór $A$ i $B$ | | Roztwór $A^1$ i $B^1$ | | Roztwór $A^2$ i $B^2$ | | Roztwór $A^3$ i $B^3$ | |
| | | Rodzaj Katody | | | | | | | |
| | | nieruchoma | 300 obr. na min. | nieruchoma | 300 obr. na min. | nieruchoma | 300 obr. na min. | nieruchoma | 300 obr. na min. |
| 1 | 250 | Powierzchnia wydzielonego cynku b. ładna, tylko krawędzie pokryte rzadko kryształkami. Wodoru niema. | | Jak w kolumnie 3. | Jak w kolumnie 3. Nieznaczne ilości wodoru. | Wodoru znaczne ilości. Silna skłonność do tworzenia gąbki drobnokrystalicznej. | Jak w kolumnie 3 | Wydzielają się znaczne ilości wodoru. Cynk wydziela się całkowicie w postaci gąbczastej. | |
| 2 | 300 | | | | | | Ilość wodoru wzrasta z gęstością, jak również i skłonność do tworzenia gąbki. | | |
| 3 | 400 | | | Wodoru coraz więcej. Widać skłonność do tworzenia drobnokryst. powierzchni | | | | | |
| 4 | 500 | | | | | | | | |
| 5 | 600 | | | | | | | | |
| 6 | 800 | | | | | | | | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $A^1$) | 1 litr zawierał | 4 gr. cz. $NH_3$; | 1 gr. cz. $ZnO$; | i 2 gr. cz. $NH_4HCO_3$ |
| $A^2$) | 1 „ „ | 4 „ „ „ | 1/2 „ „ „ | 2 „ „ „ |
| $A^3$) | 1 „ „ | 4 „ „ „ | 1/4 „ „ „ | 2 „ „ „ |
| $B^1$) | 1 „ „ | 6 „ „ „ | 1 „ „ „ | 2 „ „ „ |
| $B^2$) | 1 „ „ | 6 „ „ „ | 1/2 „ „ „ | 2 „ „ „ |
| $B^3$) | 1 „ „ | 6 „ „ „ | 1/4 „ „ „ | 2 „ „ „ |

Pragnąc otrzymać cynk zupełnie wolny od gąbki i kryształów, początkowo zastosowałem ruchomy elektrolit, poruszany specjalnem mieszadełkiem, przy użyciu podobnego elektrolizora jak poprzednio. Jednak to nie dało mi pozytywnych rezultatów. Przeszedłem zatem do zastosowania wirującej katody. Przy obmyślaniu aparatu do tego celu, miałem jeszcze na względzie możliwość przeprowadzania analizy gazów i dlatego też użyłem aparatu, specjalnie dla takiego użytku skonstruowanego, który wykonały warsztaty „Azotu“ na podstawie dokładnych rysunków, jako dar dla Instytutu Elektrochemicznego. (Rys. 5). Cały aparat zrobiony został z żelaza, a część jego, stanowiąca elektrolizer, była zarazem anodą śrubami zawieszoną u pokrywy przynitowanej do trzech nóżek tkwiących silnie w lanym postumencie. W pokrywie elektrolizera umieszczono na silnej izolacji łożysko z dławikiem, poprzez które przechodzi pionowa oś, zakończona u dołu gwintem do zawieszania katody, u góry zaś kółkiem popędowem. Oprócz tego, pokrywę zaopatrzono w trzy otwory, jeden z rurką w celu odprowadzania gazu, drugi z rurką, łączącą wnętrze elektrolizera z manometrem i trzeci na umieszczenie termometru, oraz w celu umożliwienia dostania się do środka bez rozmontowania całości. U wierzchu osi katodowej umieszczono kieliszek żelazny z rtęcią dla utrzymania kontaktu wirującej katody z akumulatorami. Jako katody używałem walca cynkowego o średnicy 3 *cm* i długości 12 *cm*. Ażeby uniknąć miejsc posiadających



Rys. 5.

mniejszą szybkość niż boczna powierzchnia walca, dolny koniec elektrody zaparafinowałem, jak również zaparafinowałem dno elektrolizera w celu uniknięcia zbytniego zagęszczania prądu w dolnej części katody. Próby wykazały, że przy dostatecznej szybkości obrotowej katody około 300 obrotów na minutę, wydziela się cynk dobrze o gładkiej powierzchni, bez gąbki, mocno przylegający do katody. Gęstość prądu przy tem może być w bardzo szerokich granicach zmienianą.

Zmiana koncentracji cynku wywiera podobny wpływ przy użyciu elektrod ruchomych i stałych.

### 3. Przebiegi anodalne.

Podczas elektrolizy amonjakalnych roztworów węglanu cynkowego, wywiązuje się na anodzie tlen w postaci atomowej

$$CO_3'' \longrightarrow CO_2 + O + 2 \ominus$$

i jako taki jest bardzo aktywny oraz zdolny do energicznego utleniania środowiska. Gdy więc na katodzie mogą powstawać straty na skutek wydzielania się wodoru obok cynku, to na anodzie mogą powstawać straty na materjale, mianowicie amonjaku, na skutek utleniania się do $N_2$ względnie $NO$ według równań:

1) $$2\,NH_3 + 5O = 2\,NO + 3\,H_2O$$ lub też

2) $$2\,NH_3 + 3O = N_2 + 3\,H_2O$$

Sądząc ze wzorów na stałą przebiegu powyżej podanych reakcji mianowicie

3) $$K_1 = \frac{C\,(NH_3)_2\,.\,CO_5}{C\,(NO)_2\,.\,C\,(H_2O)_3}$$ oraz

4) $$K_2 = \frac{C\,(NH_3)_2\,.\,CO_3}{C\,N_2\,.\,C\,(H_2O)_3}$$

należałoby spodziewać się, że ilość utlenionego amonjaku zależy, w pierwszym rzędzie od koncentracji wydzielającego się tlenu, oraz amonjaku i wody obecnych w roztworze; a ponieważ koncentracja amonjaku i wody pozostaje, praktycznie biorąc, stałą i tylko koncentracja tlenu rośnie wraz z gęstością prądu, przeto i utlenianie amonjaku powinno wzrastać wraz z gęstością.

Jak widać z równań utlenianie idzie w dwu kierunkach: w kierunku tworzenia $NO$, który wobec nadmiaru tlenu działa jak $NO + NO_2$ i w amonjaku daje azotyn, który można oznaczyć w elektrolicie, oraz $N$, który należałoby oznaczyć przez analizę gazów wydobywających się na elektrodach.

W celu dokonania pomiarów, użyłem roztworów $A$ i $B$ sporządzonych jak poprzednio, oraz wyprowadzonych z nich roztworów o zmniejszającej się koncentracji cynku. Elektrolizę początkową prowadziłem w szklanem naczyniu powyżej opisanem, przy nieruchomych elektrodach. Po pewnym czasie

trwania elektrolizy, brałem pipetą próbkę płynu i oznaczałem w danej ilości powstały kwas azotawy, następnie, znając objętość elektrolitu, obliczałem ogólną ilość utworzonego kwasu. Ponieważ wiedziałem ile cynku przybyło podczas elektrolizy, względnie ile prądu przeszło przez elektrolit, przeto łatwo było znaleść wiele kwasu azotawego tworzyło się na jednostkę wydzielonego cynku. Przybytek kwasu był równoważny z ubytkiem odpowiedniej ilości amonjaku. W tablicy VII, podaję ilość kwasu azotawego, przypadającego na 1 kg. cynku, a oznaczonego metodą kolorymytryczną przy pomocy roztworu — naftylaminu i kwasu sulfanilowego w kwasie octowym. Z tablicy widać jak rośnie ilość wytworzonego kwasu w zależności od gęstości.

Te elektrolizy powtórzyłem przy użyciu wirującej katody w aparacie opisanym przy przebiegach katodalnych, lecz stwierdziłem, że przy tych niewielkich szybkościach katody, które są wystarczające dla otrzymywania cynku, a więc 300 obrotów na minutę, poruszenie elektrolitu nie wywiera żadnego wpływu na utlenianie.

## TABLICA VII.

Roztwór *A*.

| L. p. | Amp. godz. | Gęstość prądu na $cm^2$ | Ilość utworzonego na 1 kg $Zn$ | | Straty $NH_3$ przy wirującej katodzie |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | kwasu azotawego | przeliczonego na $NH_3$ | |
| | | | anoda nieruchoma | | |
| 1 | 0·0183 | 0·0167 | 20 gr. | 7·2 gr. | 7·4 |
| 2 | „ | 0·0350 | 31 „ | 11·2 „ | — |
| 3 | „ | 0·0500 | 38 „ | 13·7 „ | 13·3 |
| 4 | „ | 0.0700 | 38 „ | 13·7 „ | — |
| 5 | „ | 0.1000 | 41 „ | 14.8 „ | 14·7 |

## TABLICA VIII.

Roztwór *A* po wydzieleniu 20% *Zn*.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·0215 | 0·0125 | 34 gr. | 12·3 | |
| 2 | „ | 0·0250 | 44 „ | 15·9 | |
| 3 | „ | 0·0600 | 63 „ | 22·7 | |

Kwas azotowy w tych warunkach prawie wcale się nie wytwarza.

W celu oznaczenia strat amonjaku, powstałych na skutek utleniania go do azotu, zastosowałem początkowo metodę analizy wydzielających się gazów w biurecie Hempla, następnie w aparacie Orsat'a. Ponieważ ten czynnik powodujący straty wydał mi się najgroźniejszym, przeprowadziłem przeto szereg analiz gazowych z nad elektrolitów o różnych koncentracjach cynku,

jak i zmiennych gęstościach prądu, przy elektrolicie spokojnym i wirującym. Wpływ wirowania katody okazał się znikomy jak to zresztą już poprzednio wykazano, jeśli chodziło o przebiegi anodalne.

Przy zastosowaniu gęstości prądu najbardziej odpowiadającej wymaganiom elektrolizy 200—300 $amp/m^2$ otrzymuje się w gazach około 3% do 4% azotu.

Ponieważ przy przejściu przez elektrolit 1 *Fr* wydziela się teoretycznie 32·6 gr. *Zn*, oraz 11·2 litra tlenu, a część tlenu zostaje zużytą na uwolnienie azotu z amoniaku, przyczem 3 gr. at. *O* uwalniają 2 gr. at. *N*, to po przeliczeniu okaże się, że 1 *Fr* wywiązuje 0·32 litra azotu, co jest równe 0·4 gr. na 32·6 gr. cynku. Na 1 kg *Zn* utworzy się 12 gr. gazu, a to jest równoważne 14·5 gr. amonjaku jako stracie przy elektrolizie.

Utlenianie, zatem amonjaku stanowi poważny czynnik ujemny dla metody elektrolitycznego otrzymywania cynku z galmanów w roztworach amonjakalnych. Zapewne, przez odpowiednie dobranie gęstości prądu można te straty zmniejszyć, jednak całkowicie usunąć się nie dadzą.

TABLICA IX.

| L. p. | Gęstość prądu | Roztwór *A* | $A^1$ | *B* | $B^1$ | $B^2$ i $A^2$ | U w a g i |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0·0125 | 3% xx) | 3% | 1·5% | — | — | x) Cyfry w nawiasie oznaczają ilość wodoru przy elektrodzie nieruchomej. Odnośnie do ruch. dane są w tabl. VI. xx) Cyfry bez nawiasu oznaczają % *N* przy elektrodach stałych jak i wirującej katodzie z 300 obr. na min. |
| 2 | 250 | 3% | 3% x) | 2% | 2% | — | |
| 3 | 300 | 3% | 3% (2%) | 2% | 2·5% | 1·5% (20%) | |
| 4 | 400 | 3·5% | 3% (4%) | 2% | 3% (5%) | — | |
| 5 | 500 | 3·5% | — | 2·5% | 3·5% (8·5%) | 2% (36%) | |
| 6 | 700 | 4% | — | 3% | — | — | |

Dla całości obrazu należało przeprowadzić pomiary wydajności prądu oraz zużycia energji. Tutaj korzystałem z materjału uprzednio zebranego; mianowicie, jednocześnie z pomiarami gazów ważyłem katodę przed i po elektrolizie, oraz obliczałem energję zużytą i ilość prądu.

Zrozumiałem jest samo przez się, że jeśli się ma do czynienia z tak wysoką koncentracją cynku, iż możliwem jest uniknięcie wszelkich innych procesów katodowych, oprócz wydzielania się metalu, to wydajność prądu powinna być teoretyczną (tablica X), a znaczniejsze odstępstwa powodować mogą zapewne nieliczne odrywające się od katody kryształki, oraz tworzenie się stopu cynkowodorowego. Jeśli natomiast na skutek zniżenia się koncen-

tracji cynku — jak np. dla elektrody nieruchomej poniżej 50%, przy gęstości prądu większej od 400 *amp/m²* — równolegle wydzielać się pocznie i wodór, to straty w prądzie mogą dojść do znacznych rozmiarów.

Przy elektrodzie wirującej koncentracja graniczna dla cynku, przy której szkodliwy wpływ wodoru nie uwidacznia się jeszcze w znacznym stopniu, daje się przesunąć (Tabl. VI) o kilka, a nawet kilkanaście procentów przy mniejszych gęstościach. Jak widać z tab. X. wydajność prądu dla wirującej katody przy dużych koncentracjach cynku wynosi 95% do 97%. Roztwory jednak pozbawione już metalu, a więc bardziej rozcieńczone powodują niższe wydajności. Co się zaś tyczy zużycia energji, to jak wiadomo, zależnem jest ono od dwu głównych czynników; od napięcia panującego na końcówkach elektrod i od natężenia prądu. Napięcie na końcówkach uwarunkowanem jest spadkiem na elektrodach, który jest stały dla danej koncentracji i wynosi dla roztworów *B* i *A* 2,45 volt, oraz spadkiem napięcia na elektrolicie zależnym od przewodnictwa, oraz odległości elektrod.

## TABLICA X.

| L. p. | Roztwór | Gęstość prądu | Napięcie *z* | Czas *t* | Natężenie *I* | Teorytycznie powinno przybyć *Zn* | Zważono przybytek *Zn* | Wydajność prądu % | Zużycie energji *K. W. g.* | Odległość elektrod w *cm.* | Uwagi |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *amp/m²* | *Volt.* | *Min.* | *Amp.* | na katodzie *gramy* | | | *K. W. g.* na 1 *kg Zn.* | | |
| 1 | *B*¹) | 250 | 4·6 | 90 | 3·3 | 5·87 | 5·7 | 97% | 3·8 | 6 | |
| 2 | „ | 500 | 5·6 | 60 | 6·6 | 7·82 | 7·5 | 96% | 4·7 | „ | |
| 3 | *A* | 250 | 5·4 | 60 | 3·3 | 3·98 | 3·8 | 97% | 4·6 | „ | |
| 4 | „ | 300 | 5·7 | 80 | 4·0 | 6·19 | 5·9 | 95% | 4·9 | „ | |
| 5 | „ | 500 | 6·4 | 60 | 6·6 | 7·96 | 7·4 | 95% | 5·3 | „ | |
| 6 | *A*¹ | 270 | 4·9 | 60 | 3·6 | 4·24 | 3·9 | 91% | 4·2 | „ | |
| 7 | „ | 300 | 5·2 | 90 | 4·0 | 6·5 | 6.1 | 91% | 4·4 | „ | |
| 8 | *B*²) | 250 | 3·6 | 70 | 1·0 | 1·4 | ³) | — | 3·0 | 3 | |
| 9 | „ | 500 | 4·4 | 25 | 2·0 | 1·01 | — | — | 3·6 | „ | |
| 10 | „ | 800 | 5·5 | 30 | 3·2 | 1·92 | — | — | 4·6 | „ | |
| 11 | *A* | 250 | 4·0 | 60 | 1·0 | 1·2 | — | — | 3·3 | „ | |
| 12 | „ | 300 | 4·4 | 52 | 1·2 | 1·24 | — | — | 3·8 | „ | |
| 13 | *A* | 400 | 4·7 | 35 | 1·6 | 1·1 | — | — | 4·0 | „ | |
| 14 | „ | 500 | 4·9 | 30 | 2·0 | 1·2 | — | — | 4·1 | „ | |

Uwagi:
¹) Dane odnoszą się do elektrody wirującej.
²) Dane odnoszą się do elektrod nieruchomych.
³) Wydajności prądu przy stałych elektrodach nie obliczano, gdyż z wielu innych względów tego rodzaju elektrody nie nadają się do użytku.

Jeśli oznaczymy przez $K$ napięcie na końcówkach, przez $e$ sumę potencjałów na katodzie i anodzie t. j. spadek napięcia na elektrodach, przez „$a$" pewierzchnię i przez $D_k$ gęstość katody, oraz „$R$" opór elektrolitu, „$K$" przewodnictwo właściwe, „$l$" odległość elektrod, to, zakładając, że elektrody są ustawione równolegle względem siebie i zajmują prawie cały przekrój elektrolizera, mamy następującą zależność:

$$K = e + I R.$$

$$E = e + a \,.\, D_k \,.\, R; \text{ przyczem } I = a \,.\, D_k$$

lecz wiemy, że $R = \frac{l}{aK}$ przeto

$$E = e + a \,.\, D_k \,.\, \frac{l}{aK}; \text{ i wreszcie}$$

$$E = e + \frac{l \,.\, Dk}{K}$$

Przy pomocy tego wzoru, możemy obliczyć spadek napięcia na końcówkach z dość dużym przybliżeniem dla dowolnych gęstości prądu i rozstawienia elektrod, przyjmując do obliczenia przewodnictwo właściwe dla różnych roztworów z tablic III. lub II. oraz dla „$e$" wartość 2.45 volt.

W tablicy X. zestawiono zużycie energji przy różnych gęstościach prądu i koncentracjach cynku. Widać tam jak napięcie na końcówkach, a z nim i zużycie energji, maleje, wraz z gęstością i odległością elektrod, oraz ze zmianą składu elektrolitu. Najkorzystniejsze warunki ma się przy punkcie 8 bo zaledwie 3 *K W* godź na 1 kg. cynku.

## Zestawienie i wnioski.

1) Wykazano, że węglan cynkowy rozpuszcza się w stężonym roztworze amonjaku, aż do roczieńczenia 5·5 norm. w stosunku 1 gr. cz. $ZnCO_3$ na 3 gr. cz. $NH_3$. W miarę dalszego rozcieńczania amonjaku stosunek ten przesuwa się na niekorzyść cynku.

2) Na podstawie założeń Wernera o maksymalnej liczbie koordynacyjnej należałoby przypuszczać, że związek $(NH_3)_2\, ZnCO_3$ nie jest jedynym przy połączeniach cynko-amonjakalnych, lecz muszą istnieć kompleksy o większej liczbie $NH_3$ w cząsteczce. A ponieważ związki te w miarę jak włączają w skład cząsteczki coraz więcej $NH_3$, t. zn. w miarę jak boczne wartościowości centralnego atomu zostają wysycone i przez to grupę $CO_3$ usuwa się od bezpośredniego połączenia z cynkiem, ulegają przemianie z formy niedysocjującej się w jonogenową formę związku. Obecność takich kompleksów powinnaby się przejawić w zwiększonym przewodnictwie.

I rzeczywiście stwierdzono, że związek o składzie $(NH_3)_2\, ZnCO_3$ nie dysocjuje i ulega rozkładowi hydrolitycznemu w zetknięciu z wodą. Natomiast

roztwór w którym znajduje się związek odpowiadający składem $(NH_3)_3\ ZnCO_3$ ulega dysocjacji elektrolitycznej, przewodzi prąd, a hydrolizuje dopiero po pewnym rozcieńczeniu. Wreszcie wykazano zapomocą przewodnictwa elektrolitycznego, że istnieje w roztworze związek $(NH_3)_4\ ZnCO_3$, natomiast w obecności zanieczyszczeń metalami mniej elektroujemnemi niż cynk, postać wydzielonego cynku jest bardziej gąbczasta i dopiero szybkie wirowanie katody umożliwia otrzymanie zbitego metalu.

3) Przy użyciu roztworu czystego wydzielanie cynku odbywa się normalnie t. j. w dużych granicach gęstości prądu, począwszy od najniższych otrzymuje się cynk metaliczny o drobnokrystalicznej strukturze dobrze przylegający do elektrody.

4) Amonjak na żelaznej anodzie utlenia się częściowo do kwasu azotawego i częściowo do azotu. Ilość utlenionego amonjaku zmniejsza się z gęstością anodalną prądu. Przy $D_A = 300$ amp/m² wynosi około 20 gr. związanego azotu na 1 kg. wydzielonego cynku. Przez stosowne zwiększenie anody możnaby zatem zmniejszyć straty amonjaku.

5) Wydajność prądu w ogólności zależy od koncentracji cynku i rodzaju katody. Przy koncentracji od 2 gr. cząst. *Zn*, do 1/2 gr. cząst. *Zn* na 1 litr i przy wirującej katodzie jest ona najlepsza.

6) Zużycie energji przy tej elektrolizie może być doprowadzone do 3 *KW.* godz. na 1 kg. wydzielonego cynku.

Z ZAKŁADU ELEKTROCHEMICZNEGO POLITECHNIKI LWOWSKIEJ.

GEORG WEISENBERGER (WIEDEŃ) i EMERYK KROCH (LWÓW).

# O ABSORBCJI SELEKTYWNEJ I JEJ ZASTOSOWANIACH TECHNICZNYCH

## Metoda Brégeat.

Metody absorbcyjne otrzymywania ciał lotnych, znajdujących się w postaci pary w powietrzu lub innych gazach przemysłowych, znane są już od dawna w przemyśle chemicznym.

Wymywanie benzolu z gazu świetlnego, otrzymywanie gazoliny z gazu ziemnego zapomocą absorbcji w olejach mineralnych, oto przykłady metod od dawna znanych a częściowo i obecnie stosowanych.

Wymienione metody absorbcji polegają na wyłącznie fizykalnej rozpuszczalności, przyczem wedle prawa Henry'ego rozpuszczona ilość benzolu czy gazoliny proporcjonalną jest do ich prężności w fazie gazowej. Z dyskusji prawa Henry'ego wynika, że absorbcja taka nie prowadzi do

całkowitego wymycia danego ciała, przynajmniej jeżeli ograniczymy się do aparatury o dopuszczalnych ze stanowiska przemysłowego wymiarach. Również i przy oddzielaniu ciała zaabsorbowanego od rozpuszczalnika występują podobne trudności tak, że na ogół ten sposób fizykalnego wymawiania nie może całkowicie zadawalać.

W przeciwieństwie do tego, metody chemicznego wymywania pozwalają na daleko idące wydzielania ciała lotnego.

Wskutek pewnych zmian chemicznych (o których będzie mowa niżej) występuje tak silnie obniżenie prężności pary danego ciała, że praktycznie zbliża się ona do zera.

Do tej grupy metod należy między innemi wymywanie acetonu zapomocą roztworu kwaśnego siarczynu sodowego, lub alkoholu i eteru zapomocą kwasu siarkowego. Warunkiem, stosowalności technicznej danej metody jest, aby tworzące się połączenie podwójne, czyli związek drobinowy (patrz niżej) w niezbyt wysokiej temperaturze i przy użyciu nie nadmiernie wielkiej ilości energji, rozkładał się na części składowe. Znane metody absorbcji chemicznej w bardzo niedoskonałym tylko stopniu warunkom tym odpowiadały [1]). Wojna dopiero sprowadziła przewrót w tej dziedzinie.

Stosowanie olbrzymich ilości lotnych rozpuszczalników, jak aceton, alkohol i eter w wielkich fabrykach pracujących dla przemysłu wojennego wymagało koniecznie wyeliminowania lub przynajmniej wydatnego zmiejszenia strat cennych produktów. Problem ten rozwiązał francuski chemik Bregéat [2]).

Bregéat zastosował dla wymywania acetonu, alkoholu i eteru, z gazów uchodzących z szuszarni fabryk prochu, metodę absorbcyjną zapomocą technicznego krezolu. Krezol techniczny, mało wartościowy produkt uboczny, okazał się doskonałym środkiem absorbcyjnym dla par acetonu, alkoholu i eteru, mając przy tem tę wielką zaletę, że zaabsorbowane ciała oddaje przy ogrzewaniu do pewnej niezbyt wysokiej temperatury. Połączenia podwójne ciał tych z fenolem są jeszcze trwalsze aniżeli z krezolem, wobec wysokiego jednak punktu krzepnięcia fenolu, przemysłowe stosowanie go do absorbcji byłoby bardzo niewygodne.

W ciągu krótkiego czasu, po wypróbowaniu metody Bregéat, zastosowano ją we wszystkich fabrykach prochu bezdymego w Francji, a w dalszym ciągu w wieku fabrykach angielskich, włoskich i hiszpańskich.

Po wojnie Rząd francuski zwolnił metodę Bregéat, która dziś, chroniona szeregiem patentów [3]), dostępną jest dla wszystkich państw.

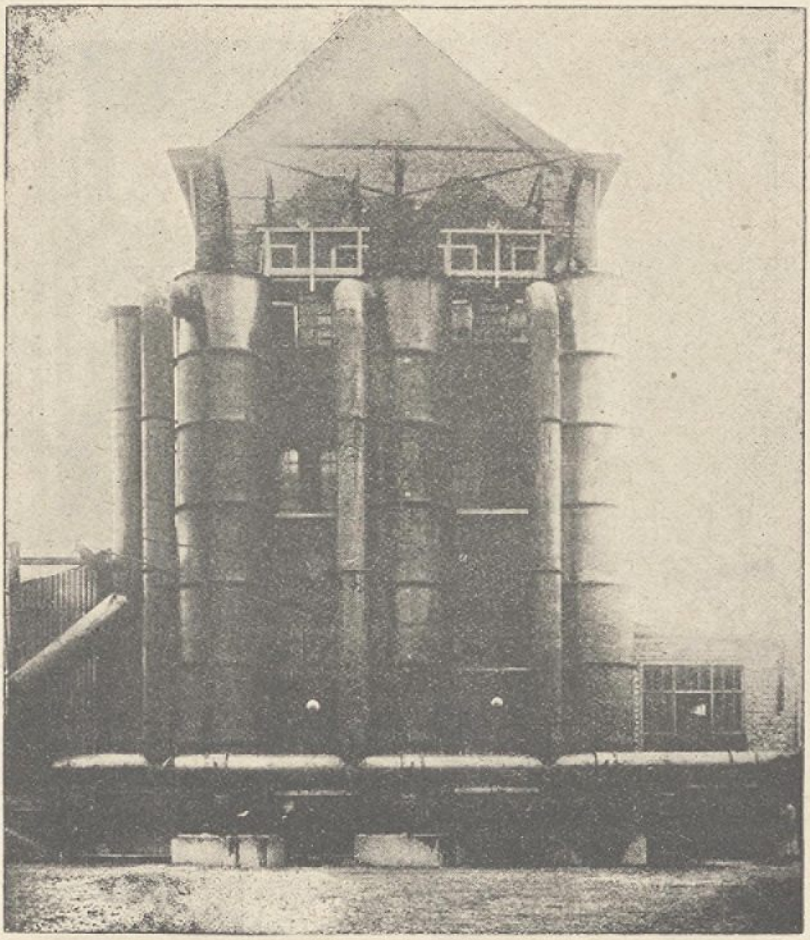
---

[1]) Najbardziej rozpowszechnioną była metoda odzyskiwania par alkoholu i eteru przez absorbcję zapomocą kwasu siarkowego. Wedle Hantscha powstają przytem jonorodne związki $OH_2 (C_2H_5) HSO_4$ wzgl. $OH (C_2H_5)_2 HSO_4$.

[2]) Por. n. p. Mariller: La récuperation des liquides volatilles. Paryż 1920.

[3]) Pat. franc. 502957, 503728. Pat. pol. 2556. Pat. niem. 388351. Pat. austr. 90194. Pat. cz.-słow. 9522. Pat. węg. 82691. Pat. rum. 4770. Pat. jug. 11376.

Powstały wielkie instalacje absorpcyjne, z których największa w Obourg lez Mons w Belgji uzyskuje dziennie 14.000 l. alkoholu i eteru, znajdujących się w koncentracji 15—20 gr/m³ w powietrzu uchodzącym z kominów

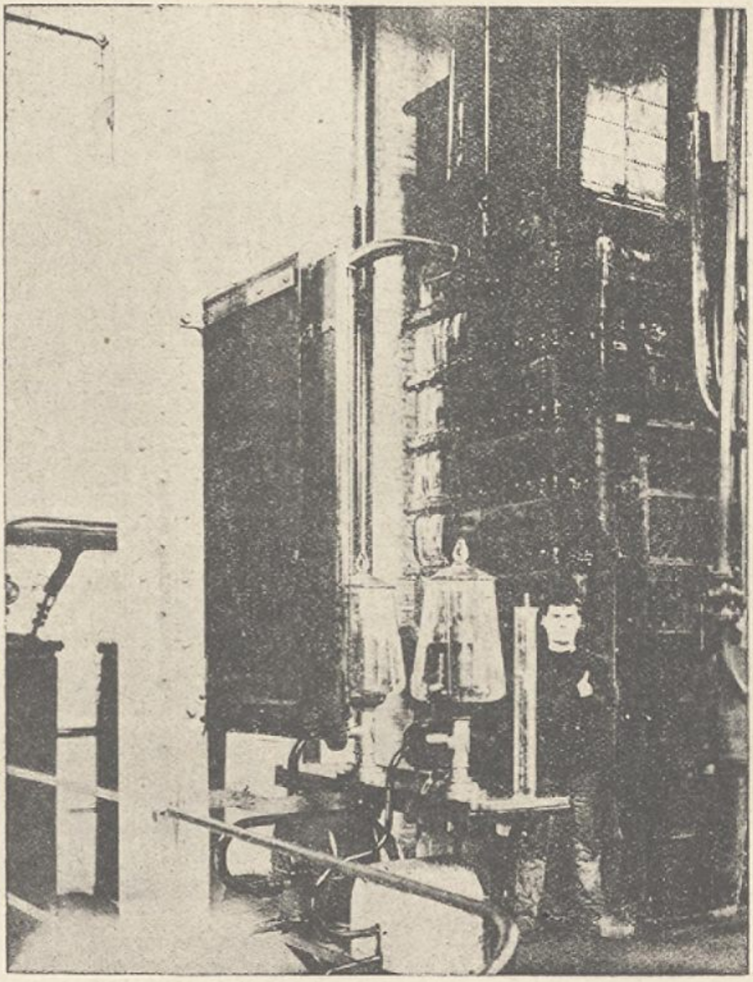


Rys. 1.

tamtejszej fabryki sztucznego jedwabiu [1]). Fabryka sztucznego jedwabiu w Maransart (obok Waterloo) może przerabiać do 12.000 $m^3/_h$ powietrza o zawartości 20—25 gr. alkoholu i eteru. Fig. 1 przedstawia wieże płuczkowe instalacji w Obourg. Wieże mają średnicę 2100 mm, wysokość = 12 m.

[1]) Jak rentowną jest instalacja ilustruje najlepiej fakt że fabryka jedwabiu odkupiła od tow. Bregéat prawa licencyjne, odnoszące się do tej instalacji za kwotę 5,000.000 fr. belg.

Ogółem wież jest 10 a przechodzi przez nie do 22.000 $m^3$ powietrza na godzinę. Fig. 2. przedstawia wygrzewacz (w formie prostokątnego zbiornika), składający się z szeregu tacek, gdzie w temperaturze około 130°—140° rozszczepia się połączenie podwójne alkoholu, eteru i krezolu.



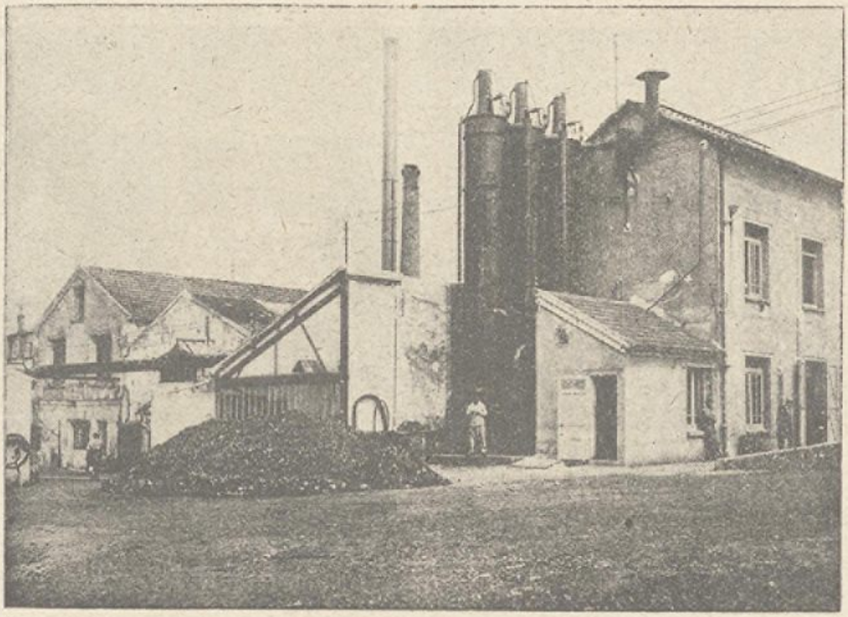
Rys 2.

Dalsze wielkie instalacje powstały przy fabryce filmów w Büchen koło Hamburga i Pathé Cinéma w Vincennes, przy fabrykach sztucznej skóry w Krefeld, przy koksowniach, gorzelniach (Ateny) i t. d. Fabryka sztucznej skóry w Montreuil (Seine) pod Paryżem przerabia około 2.000 $m^3/_h$ powietrza zawierającego około 25 gr. alkoholu, acetonu i benzolu. Ogólny widok

instalacji przedstawiony jest na fig. 3, uchwycenie (captage) gazów widać dobrze na fig. 4. W trakcie budowy są wielkie instalacje w Meksyku, w Rumunji i Czechosłowacji.

Równocześnie z technicznym rozwojem metody Bregéat, szło zbadanie jej podstaw naukowych. Wymienić tu należy prace Berla i Schwebela [1]), Rechenberga [2]), Buntego i Frei'a [3]). Szeregiem prac doświadczalnych, wykonanych przez jednego z nas (Weissenberger) wspólnie z jego uczniami [4]) kwestja wymywania chemicznego zapomocą krezolu i fenolu została prawie we wszystkich punktach wyjaśnioną.

Opisana tamże metoda pozwoliła na stwierdzenie istnienia połączeń



Rys. 3.

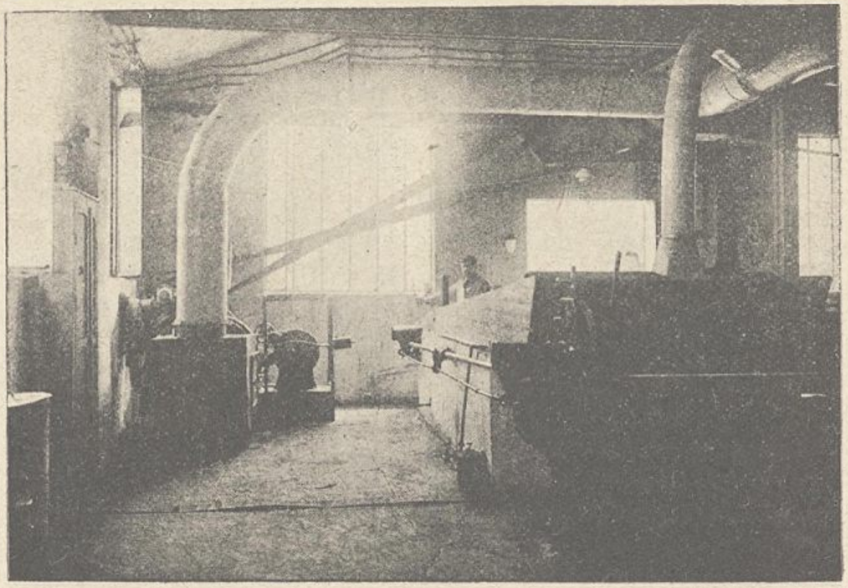
drobinowych między krezolem i fenolem z jednej, a alkoholem, acetonem, eterem z drugiej strony. Tworzenie się tych połączeń sprawia, że prężność pary tych ciał lotnych w fazie gazowej znika prawie zupełnie, a wymywanie jest prawie że doskonałe.

W traktacie tych badań okazało się dlaczego krezol nadający się

[1]) Zt. f. ang. Chemie **35.** 189, 397 (1922).
[2]) Zt. f. ang. Chemie **35.** 397 (1922).
[3]) Gaz und. Wasserfach **65.** 273 (1922).
[4]) Weissenberger. Sitzungberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien 1924/25.

doskonale do wymywania ciał takich jak alkohol, eter i aceton, zawodzi o ile chodzi o węglowodory, jak benzol, a zwłaszcza benzynę. Że tak jest przekonano się o tem praktycznie, kiedy wobec doskonałych rezultatów otrzymanych przy stosowaniu krezolu, zaczęto stosować metodę tę także i do otrzymywania benzolu w gazowniach i koksowniach, oraz benzyny z gazów, w których się znajdowała.

W traktacie badań okazało się, że z węglowodarami, jak benzol, toluol, oraz mięszaninami węglowodorów, jak benzyna, oraz z ciałami, jak chloroform, czterochlorek węgla i t. p. krezol połączeń drobinowych nie tworzy. Wymywanie tych ciał zapomocą krezolu jest procesem czysto fizykalnym i z powodów na wstępie wymienionych, nie może być bardzo racjonalnym.



Rys. 4.

W dalszym ciągu tych badań udało się znaleźć szereg płynów w szeregu uwodornionych, wysoko drobinowych połączeń organicznych, które zachowują się w stosunku do węglowodorów, podobnie jak fenole w stosunku do alkoholu, acetonu i eteru. Dalszy rozwój tych badań okazał możliwość znalezienia dla każdego prawie, technicznie w rachubę wchodzącego ciała lotnego, płynu absorbcyjnego, w którym daje ono połączenia drobinowe. Doprowadziło to do przekształcenia pierwotnej metody na metodę absorbcji selektywnej, tak, że dziś mamy już możność z mięszaniny gazowej zawierającej rozmaite ciała lotne, absorbować pewne tylko połączenia lub grupy połączeń, pozostawiając inne prawie nietknięte.

Instalacje do wymywania węglowodorów powstały m. i. w Rothenbach na Dolnym Śląsku, gdzie zapomocą specjalnego środka absorbcyjnego wymywa się benzol z gazów z pieców koksowych. Fabryka wyrobów impregnowanych Callou w Clichy pod Paryżem uzyskuje z powrotem benzol i benzynę uchodzące w formie par z kadzi impregnacyjnych. Rezultaty uzyskane w ten sposób służyły jako punkt wyjścia do opracowania problemu wydzielania ciał lotnych znajdujących się w gazach naturalnych a w pierwszym rzędzie problemu wymywania gazoliny z gazu ziemnego.

### Wymywanie gazoliny z gazu ziemnego.

Momenty naukowe i techniczne, łączące się z otrzymywaniem gazoliny z gazu ziemnego, z specjalnem uwzględnieniem stosunków w Zagłębiu Borysławskiem, poruszył jeden z nas (Kroch) swego czasu w tym miesięczniku [1])

Rozwój polskiego przemysłu gazolinowego w ostatnich latach ilustruje następująca tabela [2]):

| Rok | Ilość czynnych gazoliniarni | Ilość gazu odgazolinowego w $m^3$ | Produkcja gazoliny w kg. | Ilość robotników zatrudnionych | Eksport gazoliny w kg. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1922 | 3 | 6,950.421 | 922.261 | 38 | 467.922 |
| 1923 | 4 | 19,076.932 | 2,075.127 | 49 | 703·241 |
| 1924 | 5 | 42,375.881 | 3,435.048 | 57 | 1,317.359 |

Obecnie czynnych jest w Zagłębiu Borysławskiem 12 gazoliniarni rozmaitych systomów, których produkcja miesięczna wynosi około 70 wag. — Co najmniej równą jeszcze ilość gazoliny możnaby uzyskać przez odgazolinowanie tych ilości gazu ziemnego które spala się obecnie w stanie nieodgazolinowanym. Świadczy to wybitnie o znaczeniu gospodarczem tego problemu w Zagłębiu Borysławskiem, jeśli się uwzględni, że 1000 kalorji w formie gazu mają w Zagłębiu Borysławskiem wartość 0·3 gr. podczas gdy 1000 kalorji w postaci gazoliny warte są około 4 gr.

Problemy jakie nasuwają się przy projektowaniu fabryk gazoliny z gazów ziemnych zapomocą wymywania, różnią się pod niejednym względem od problemów znanych n. p. z fabryk prochu lub sztucznego jedwabiu.

[1]) Przemysł chemiczny. **8**, **69**, **108** (1924).

[2]) Petroleum **21** 19 (1925).

Zasadniczą różnicą jest, że powietrze uwolnione od alkoholu czy eteru, może uchodzić swobodnie i nie budzi dalej zainteresowania, podczas gdy gaz odgazolinowany ma dalej służyć do celów opałowych. W tym celu dymenzjonowanie aparatury, a wszczególności przekrojów musi być takie, aby przy danem ciśnieniu początkowem, naturalnem, czy sztucznem, gaz po wyjściu z instalacjami miał jeszcze dostateczne ciśnienie, aby dojść do miejsca konsumpcji. — Pozatem przy odzyskiwaniu ciał takich jak alkohol, eter, aceton, benzol etc. ma się do czynienia z indywiduami chemicznemi o stałym punkcie wrzenia i zdefinjowanych własnościach. Zależnie od tego w jakim



Rys. 5.

stanie znajduje się dany rozpuszczalnik a priori i w jakim stanie ma wrócić do obiegu — oblicza i konstruuje się aparaty rektyfikacyjne. Gazolina natomiast nie stanowi produktu jednolitego lecz mieszaninę węglowodorów o rozmaitych punktach wrzenia i ewentualna rektyfikacja ma na celu — nie wyodrębnienie indywiduów lecz wydzielenie pewnych frakcyj o zdefinjowanych granicach wrzenia.

Kwestja wypełnienia wież absorbcyjnych zasługuje na baczną uwagę i problem ten rozwiązał Bregéat w sposób ogromnie pomysłowy [1]). T. zw. „zwo-

[1]) Specjalne wypełnienie aparatów Bregéat chronione jest szeregiem patentów i znaków ochronnych (Pat. franz. 514570. Pat. niem. 368529. znak ochronny austr. 161378. znak ochronny pol. 236. etc.)

je Bregéat" stawiają strumieniowi gazu minimalny opór przy równocześnie doskonałem mieszaniu gazu i płynu oraz dużej powierzchni styku [1]) (fig. 5).

Ważnym wymogiem stawianym środkom absorbcyjnym, o ile mają służyć do wymywania gazoliny z gazu ziemnego zawierającego powietrze (jak w Zagłębiu Borysławskiem) jest, aby pod wpływem działania powietrza i to na wielkich powierzchniach, nie ulegały zmianom chemicznym.

Jasnem jest, że środki absorbcyjne metody Bregéat pracujące zasadniczo w warunkach, że gazem unoszącym ciała lotne jest powietrze, muszą być na działanie tlenu odporne i, jak doświadczenie lat kilku okazało, są też niemi w istocie. Zarówno krezol, jak i inne środki chłonne w powyższej metodzie stosowane, odznaczają się wielką odpornością na zmiany chemiczne, a w szczególności na utlenienie w temperaturach zwyczajnych. Już to samo zapewnia tej metodzie ogromne korzyści w porównaniu z metodami, które do absorpcji gazoliny używają olejów mineralnych.

Rezultaty osiągnięte w instalacjach absorpcyjnych zapomocą olejów mineralnych w Borysławiu są też istotnie mniej niż mierne. Z trzech fabryk wybudowanych tylko jedna jest w ruchu ciągłym i przy olbrzymiem zużyciu pary i wody produkuje produkt o bardzo nieszczególnych własnościach i z minimalnym wydatkiem. Jeżeli się uwzględni, że prawie całkowita produkcja gazów ziemnych w Borysławiu składa się z gazów zawierających zmienne ilości powietrza dochodzące i przekraczające 60%, oraz związane z tem trudności ruchu, można śmiało twierdzić, że systemy absorpcyjne zapomocą olejów mineralnych nie mają przyszłości w Zagłębiu Borysławskiem.

## Gazoliniarnia „Olex" w Borysławiu.

Celm eksploatacji patentów Bregéat odnośnie do otrzymywania gazoliny z gazu ziemnego, zawarło się konsorjum obejmujące dwa koncerny naftowe oraz towarzystwo Bregéat. Celem zaś doświadczalnego zbadania specjalnych warunków technicznych, jakie nasuwa problem odgazolinowania gazów ziemnych w Borysławiu postanowiono przedewszystkiem przeprowadzić ekspertyzę, zapomocą aparatu modelowego. Rezultaty tej ekspertyzy zostały podane przez jednego z nas (Weisenberger) niedawno temu [2]).

Wobec rezultatów osiągniętych t. j. doskonałego wydatku i dobrego produktu przystąpiono niebawem do budowy pierwszej gazoliniarni obliczonej na przeróbkę około 30 $m^3$ czystego gazu ziemnego na minutę.

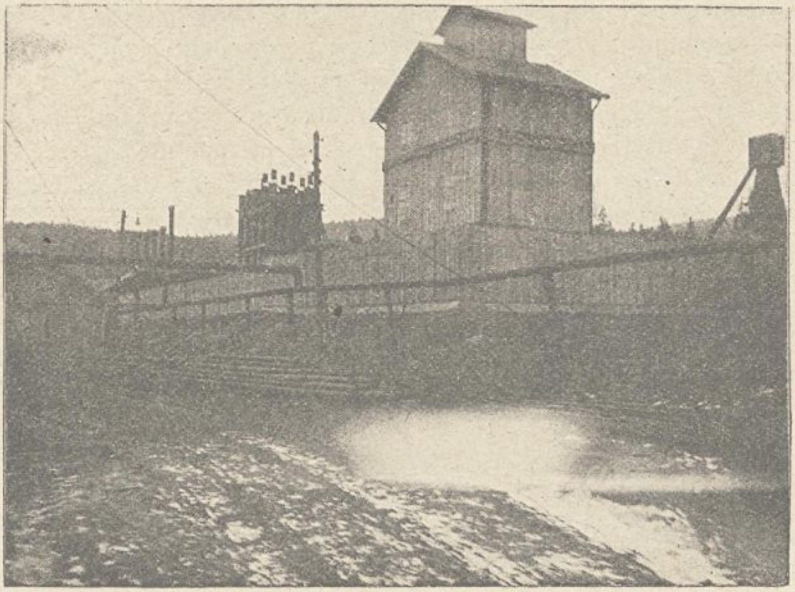
Gazoliniarnia, mieszcząca się na terenie kopalni „Olex" w Borysławiu składa się z 3 części zasadniczych: absorbcji, rozszczepienia i rektyfikacji. Urządzenie absorbcyjne ustawione jest swobodnie na wolnem powietrzu,

[1]) Weissenherger: Glückauf 1925 Nr. 15.

[2]) Petroleum **20**, 33 (1924).

aparatura rozszczepiania i rektyfikacji mieści się w czteropiątrowym budynku drewnianym. Całość przedstawia fig 6. Tok pracy jest następujący.

Gaz ziemny przychodzi rurociągiem 10″ z centrali gazowej i po przejściu przez filter (celem usunięcia porwanej ropy i wody) a następnie miernik, dostaje się do instalacji absorbcyjnej. Tę część gazoliniarni stanowi 15 wież płuczkowych (śr. = 600 *mm*, *h* = 9 *m*) połączonych w trzy serje po 5 wież równolegle. W wieżach tych gaz ziemny spotyka się na dużej powierzchni z „deszczem“ środka absorbcyjnego spływającym po wypełnieniu wież. — Zasada przeciwprądu zachowana jest w każdej wieży z osobna oraz w ich ugrupowaniu. Specjalne urządzenie regulujące samoczynnie sterowane zabez-



Rys. 6.

piecza równomierność krążenia środka absorbcyjnego. Krążenie z jednego szeregu wież do drugiego odbywa się zapomocą pomp odśrodkowych pędzonych ze wspólnej pędni.

Płyn absorbcyjny, nasycony gazoliną, gromadzi się w umieszczonym w dole betonowym zbiorniku skąd ssie go pompa parowa i tłoczy do drugiej części instalacji t. j.. t. zw. rozszczepienia [1]). Płyn przechodzi najpierw przez szereg wymienników ciepła, gdzie podgrzewa się kosztem ciepła płynu odbenzynowanego spływającego z wygrzewacza. Podgrzany w ten sposób

[1]) Operację rozdzielania zaabsorbowanego od środka absorpcyjnego nazywają Francuzi „dessenciement“ co lepiej oddaje pojęcie aniżeli niemieckie „Spaltung“ lub polskie „rozszczepienie“.

do temperatury około 120° płyn przechodzi przez zbiornik ogrzewany pośrednią parą (podgrzewacz) i z temperaturą 140—150° wchodzi do wygrzewacza. Wygrzewacz ma kształt prostokątnego zbiornika składającego się z szeregu tac leżących jedna nad drugą i komunikujących się ze sobą szeregiem przelewów. Wężownice z rur stalowych w formie rusztów dostarczają ciepła, którego źródłem jest przegrzana para w nich krążąca. Temperatura rozszczepienia wynosi około 150°—160°, przyczem ilości żywej pary (zwykle wystarczy już wilgoć zawarta w gazie ziemnym) przyspieszają rozkład. Pary gazoliny wraz z parą wodną i śladami środka absorpcyjnego przechodzą przez hełm wygrzewacza a następnie przez deflegmator, skąd części skondenzowane spływają z powrotem do kotła. Pary gazoliny przedostają się do chłodnika a stamtąd przez flaszkę florentyńską (oddzielenie wody) do widocznego odbieralnika przykrytego koszem szklannym. Otrzymany produkt jest. surową gazoliną, zawierającą wszystkie frakcje wrące pomiędzy 40°—200°.

Jeżeli zachodzi, z jakiejkolwiek przyczyny, potrzeba rektyfikacji tego produktu, przewidzianą jest w tym celu aparatura rektyfikacyjna stanowiąca trzecią część instalacji. Aaparat rektyfikacyjny normalnej konstrukcji umieszczony jest w tym samym budynku co „rozszczepienie" i może pracować w sposób perjodyczny lub półciągły. Przez rektyfikację otrzymuje się wszystkie frakcje handlowe gazoliny począwszy od cg. 0·620/630. Z powodów natury komercjalnej rektyfikowanie surowej gazoliny na ogół nie przedstawia korzyści, zwłaszcza jeśli się uwzględni straty rektyfikacyjne oraz straty przy magazynowaniu i transporcie najlżejszych frakcyj. Celem możliwego ograniczenia zużycia wody potrzebnej do chłodników i deflegmatorów umieszczoną jest obok instalacji wieża chłodnicza obniżająca temperaturę wody o około 15°.

Wobec doskonałego regenerowania ciepła i stosowania płynnego środka absorbcyjnego, zużycie pary jest bardzo małe i w ciągu dłuższego okresu próbnego wahało się około 2—3 kg na 1 kg wyprodukowanej gazoliny. Straty środka absorpcyjnego, nie powinny przekraczać 0.5 gr. na każdy m$^3$ przerobionego gazu.

Celem powyższej publikacji było zaznajomienie ogółu zainteresowanych z metodą o wielkiem znaczeniu gospodarczem i wielkiej możności rozwoju. Przemysł gazowniczy, koksowniczy, gazolinowy, rafineryjny, suchej destylacji drzewa, gorzelniczy, etc. oto gałęzie przemysłu u nas wysoko rozwiniętego, w których metoda Bregéat dzięki swej sprawności i prostocie niewątpliwie znajdzie szerokie zastosowanie. Ze względów od nas niezależnych zmuszeni byliśmy w artykule tym ograniczyć się do ogólnych wywodów bez wchodzenia w szczegóły. W niedługim czasie spodziewamy się na łamach tego czasopisma móc się podzielić z ogółem chemików zainteresowanych doświadczeniami, poczynionemi w przemyśle odzyskiwania lotnych rozpuszczalników zagranicą i w Polsce. Dopiero taka praca poparta rysunkami, analizami i wyciągami z raportów ruchu a przedewszystkiem obliczeniem rentowności

pozwoli na uczynienie sobie jasnego obrazu o metodzie odzyskiwania lotnych rozpuszczalników Bregéat i pozwoli na uzasadnienie i zrozumienie jej niezwykłego rozwoju w krótkim czasie od jej powstania.

# ZE SPRAW GOSPODARCZYCH, PRZEMYSŁOWYCH I HANDLOWYCH.

## Częściowa zmiana taryfy celnej.

Wiadomo ogólnie, że bilans handlowy Polski za r. 1924 zamknięty został przewyżką przywozu nad wywozem. Import wyniósł równowartość zł. 1,480.198.000 eksport — 1,265.442.000 zł., wówczas gdy w r. 1923 wyeksportowano z Polski za sumę 1,195.587.000 zł., sprowadzono zaś towarów za 1,116.482.000 zł. Sytuacja nie poprawiła się w roku bieżącym, zaś dane tymczasowe za pierwszy kwartał r. 1925 wykazują 509,987.000 zł. w pozycji przywozu i zaledwie 330,966.000 zł. wywozu. Wprawdzie jedną z poważniejszych pozycyj przywozowych stanowi mąka pszenna (34,424.000 zł.), co tłumaczy się nieurodzajem w Polsce w roku ubiegłym; jednak duże sumy za pierwszy kwartał 1925 r. figurują też w pozycjach luksusowych, jak tkaniny jedwabne i półjedwabne (6,405.000 zł.) owoce (11,037.000 zł.) i t. d.

W pozycjach eksportowych wszystkie niemal artykuły wywożone są w mniejszych ilościach, niż w roku ubiegłym. Przykładowo tylko cytujemy, że w ciągu pierwszych trzech miesięcy roku ubiegłego wywieziono węgla za 83,682.000 zł., za taki sam okres czasu w roku bieżącym liczba ta spadła poniżej połowy i wyniosła 40,903.000 zł.; w pierwszym kwartale r. 1924 wywieziono cukru na ogólną sumę 56,588.000 zł., w r. 1925 — za 31,804.000 zł. Powyższy stan faktyczny skłonił Rząd do przedsięwzięcia zabiegów, które z jednej strony podwyższyć mają eksport, z drugiej zaś — zmniejszyć import towarów do Polski. W pierwszej dziedzinie przeprowadzono zniesienie podatku obrotowego od niektórych artykułów wywożonych oraz przyobiecano daleko idące ulgi, które iść mają na rękę eksporterom; zresztą ulgi te i ułatwienia znajdują się dotychczas raczej w sferze projektów i zamierzeń.

Skuteczną bronią zwalczającą import, a przynajmniej zapewniającą korzyści fiskalne przy imporcie — jest podwyższenie stawek celnych. W tym kierunku poszedł też Rząd, publikując rozporządzenie o częściowej zmianie taryfy celnej. Rozporządzenie obejmuje prawie wyłącznie towary luksusowe i podwyższa na nie stawki, niejednokrotnie bardzo znacznie. Dotyczy więc ono owoców świeżych i suszonych, pasztetów i przypraw, grzybów, korzeni, wyrobów cukierniczych. futer, obuwia, kamieni szlachetnych, wyrobów jubilerskich, istrumentów muzycznych, powozów, odzieży i bielizny gotowej, materjałów konfekcyjnych i galanteryjnych.

Obok nich jednak, rozporządzenie objęło niektóre wytwory przemysłowe — aczkolwiek niezaliczające sie niewątpliwie do artykułów luksusowych, to jednak oczywiście wymagające podwyższenia dotychczasowej ochrony

celnej. Podwyższono więc stawkę na sadze, alkohol metylowy, aceton i formalinę. Stawka bowiem na sadze nie dawała prawie żadnej ochrony wytwórczości krajowej; przemysł zaś oparty na suchej destylacji drzew liściastych znajduje się od kilku miesięcy w szczególnie trudnych warunkach konkurencyjnych — z uwagi na wypuszczenie na rynek światowy syntetycznego alkoholu metylowego produkcji niemieckiej. Cechą charakterystyczną nowego rozporządzenia celnego jest tendencja nienaruszenia stawek celnych na te pozycje taryfy, które objęte zostały ulgami konwencyjnemi lub były skontyngentowane w wyniku zawarcia traktatów handlowych z państwami obcemi. Tak więc nie podwyższono opłat wwozowych na wina i perfumy — aczkolwiek stanowią one niewątpliwie przedmioty luksusowe i, dodać trzeba, wzmożony ich przywóz wpływa deprymująco na aktywność naszego bilansu handlowego — gdyż umowa handlowa z Francją przewiduje znaczne ulgi przy imporcie tych towarów.

Omawiana rewizja miała podstawę prawną w ustawie o uregulowaniu stosunków celnych, która daje Rządowi możność jednokrotnego przeprowadzenia rewizji taryfy celnej i przystosowania jej do potrzeb życia gospodarczego kraju. Ponieważ odnośny przepis ustawowy Rząd komentuje w ten sposób, że przysługuje mu prawo jednorazowej rewizji każdej pozycji i stawki, przeto spodziewać się należy w niedalekiej przyszłości dalszych prac rewizyjnych w zakresie artykułów, nie objętych już wykonaną pracą, której owocem było rozporządzerie z dn. 11 maja 1925. Wówczas też spodziewać się należy obszerniejszego uwzględnienia życzeń i potrzeb przemysłu chemicznego w zakresie ochrony celnej.

W ostatnich tygodniach — po dość długich rokowaniach między przedstawicielami francuskiego oraz niemieckiego przemysłu potasowego i rządem francuskim — zawarta została umowa w sprawie soli potasowych. Wynikiem obrad było podpisanie umowy prowizorycznej, której czas trwania określony jest na dwa lata. Prowizorjum owo należy uważać za okres próbny, którego czas przeznaczony będzie przedewszystkiem na wystudjowanie warunków, w jakich możnaby zawrzeć układ na czas dłuższy i objąć nim wszechświatowy syndykat potasowy.

W wyniku umowy, alzacki przemysł francuski zobowiązuje się zaniechać jakichkolwiek przygotowań — w czasie trwania prowizorjum — wzmagających konkurencję oraz nie wyzyskiwać cen stałych i zapewnień, które uzyskał w kierunku umożliwienia mu zorganizowania nowej polityki ekspansywnej. Rząd francuski winien uwzględnić w ustawodawstwie dotyczącem soli potasowych żądania i potrzeby przemysłu niemieckiego. Nadto ma być we Francji wzbroniona organizacja nowych przedsiębiorstw potasowych, budowa nowych szybów w dawnych kopalniach wreszcie umieszczanie soli potasowych na rynkach zarezerwowanych dla Niemiec. Ogólnie — wszelkie stwarzanie nowych przedsiębiorstw oraz wzmożenie produkcji we Francji nie może w żadnym wypadku naruszać warunków dotyczących rozdzielnika rynków, ustalonego przez umowę.

Zdaniem sfer niemieckich, powyższy przesłanki stanowią niezbędne warunki stworzenia w przyszłości syndykatu wzzechświatowego. Wzamian za powyższe ustępstwa, strona francuska uzyskuje zapewnienia dotyczące cen. Przemysł niemiecki prowadzić winien taką politykę cen, która zapewni istnienie i rentowność przedsiębiorstwom francuskim. Rozdział rynków wszechświatowych uskuteczniono w ten sposób, że 30% przeznaczono dla przemysłu

francuskiego, zaś 70% dla przemysłu niemieckiego. Rynki wewnętrzne obu krajów nie są oczywiście objęte tym podziałem: rynek niemiecki konsumujący 750.000 t. $K_2O$ i rynek francuski o spożyciu 75 000 t. będą zaopatrywane przez własną wytwórczość. Taka umowa jest zdobyczą francuską, gdyż Francja powiększyć może spożycie conajmniej trzykrotnie, wówczas gdy spożycie niemieckie nie ulegnie zapewne znacznemu wzrostowi. Niemcy zaopatrywać mają rynki wschodnie, więc państwa sukcesyjne Rosji i Austrji, Rosję, Austrję, Węgry, Bałkany i t. d. Francja wywozić ma do krajów zachodnich.

Pyawdopodobnym wynikiem umowy będzie podniesienie cen na rynku światowym, zwłaszcza, że dotychczas ceny eksportowe niższe były od wewnętrznych.

* * *

Ostatnie kroniki moje, omawiające na łamach „Przemysłu Chemicznego" sprawę polityki cen spirytusu i gospodarczą konieczność obniżenia jego ceny dla fabrycznej wytwórczości preparatów galenowych, wywołały ożywioną replikę na łamach „Wiadomości Farmaceutycznych". Aczkolwiek zagadnienie jest istotnie wielkiej doniosłości i chętnie witaćby należało rzeczowe oświetlenie sprawy pod różnemi kątami widzenia, to jednak, niestety, osobiste inwektywy i koziołki polityczne cechujące wspomniany artykuł, skłaniają mnie do wstrzymania się od dyskusji na temat powyższy. Naukowy i poważny bowiem charakter „Przemysłu Chemicznego", którego mam zaszczyt być współpracownikiem, nie pozwala mi na prowadzenie utarczek polemicznych z przeciwnikiem, wtrącającym momenty natury osobistej do spraw postawionych przezemnie w płaszczyźnie objektywnej

*Inż. T. Zamoyski.*

Wydawca: **„Chemiczny Instytut Badawczy", Lwów.**
Redaktor odpowiedzialny: **Prof. Dr. Kazimierz Kling.**

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
pod zarządem Józefa Ziembińskiego.